

SÉRIE A, N° 214

N° D'ORDRE :

238

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

**B. ROTHSTEIN**

Ingénieur I. C. N.

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CYCLOHEXANEDIOLS.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Décembre 1930 devant la Commission d'examen

|                                   |                      |
|-----------------------------------|----------------------|
| MM. BLAISE.....                   | <i>Président.</i>    |
| AUGER.....                        | } <i>Examineurs.</i> |
| M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS..... |                      |

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
420, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930







SÉRIE A, N° 214

N° D'ORDRE :

238

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

**B. ROTHSTEIN**

Ingénieur I. C. N.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CYCLOHEXANEDIOLS.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

**Soutenues le**      **Décembre 1930 devant la Commission d'examen**

MM. BLAISE..... } *Président.*

AUGER.....

M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen*..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyen honoraire*.... M. MOLLIARD.

*Profess. honoraires*. { A. JOANNIS. A. FERNBACH.  
H. LE CHATELIER. A. LEDUC.  
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.



*Professeurs* .....

ÉMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.  
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.  
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.  
P. JANET..... Electrotechnique générale.  
F. WALLERANT... Minéralogie.  
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste  
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.  
M<sup>me</sup> P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.  
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)  
G. URBAIN..... Chimie générale.  
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.  
L. MARCHIS..... Aviation.  
JEAN PERRIN..... Chimie physique.  
RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. G. N.).  
H. ABRAHAM..... Physique.  
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.  
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.  
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.  
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf.  
A. COTTON..... Physique générale.  
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.  
CHARLES FABRY... Physique.  
CHARLES PÉREZ... Zoologie.  
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée  
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.  
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.  
P. PORTIER..... Physiologie comparée.  
E. BLAISE..... Chimie organique.  
P.-A. DANGEARD.. Botanique.  
P. MONTEL..... Mécanique rationnelle.  
P. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées.  
O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.  
G. JULIA..... Mathématiques générales.  
A. MAILHE..... Etude des combustibles.  
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.  
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.  
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.  
CH. JACOB..... Géologie.  
P. PASCAL..... Chimie minérale  
LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques.  
V. AUGER..... Chimie appliquée.  
E. ESCLANGON... Astronomie.

|                                      |                                                             |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| E. PÉCHARD... Chimie (Ens. P. C. N.) | L. JOLEAUD..... Paléontologie.                              |
| M. GUICHARD... Chimie minérale.      | M. JAVILLIER..... Chimie biologique.                        |
| A. GUILLET..... Physique.            | A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).                         |
| C. MAUGUIN... Minéralogie.           | F. PICARD..... Zoologie (Evolution<br>des êtres organisés). |
| L. BLARINGHEM Botanique.             | ROBERT-LÉVY... Zoologie.                                    |
| A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.         | L. DUNOYER..... Optique appliquée.                          |
| G. DEREIMS..... Géologie.            | A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).                       |
| A. DENJOY..... Calcul diff. et int.  | A. DEBIERNE..... Radioactivité.                             |
| H. BENARD..... Physique (P. C. N.).  | M. FRECHET..... Calcul des probabilités<br>et phys. mathém. |
| E. DARMOIS..... Physique.            | M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS Chimie organique.              |
| G. BRUHAT..... Physique.             |                                                             |
| H. MOUTON..... Chimie physique.      |                                                             |

*Secrétaire*..... A. PACAUD

A MES CHERS PARENTS

*Témoignage d'affectueuse reconnaissance.*



A MONSIEUR LE CHANOINE LÉON PALFRAY

Professeur de Chimie organique  
aux Instituts catholiques de Paris et de Lille

*Hommage de vive gratitude.*

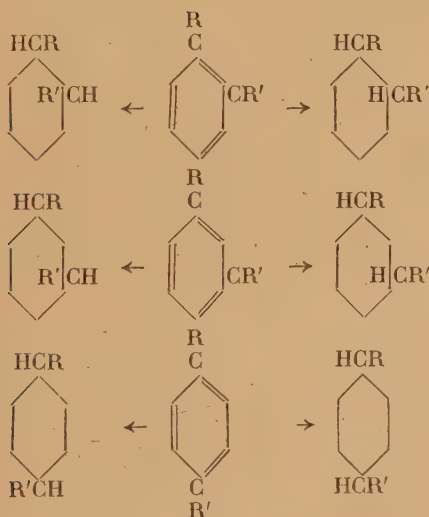


# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CYCLOHEXANEDIOLS

Par M. B. ROTHSTEIN

## INTRODUCTION

L'hydrogénation des dérivés disubstitués du benzène des types I, II et III où R et R' sont des substituants identiques ou différents. Alc, OH, NH<sup>2</sup>, etc , peut donner naissance à deux isomères hexahydrogénés, l'un *cis*, l'autre *trans* tels que I<sub>1</sub> et I<sub>2</sub>, II<sub>1</sub> et II<sub>2</sub>, III<sub>1</sub> et III<sub>3</sub>.



Existe-t-il une méthode d'hydrogénation sélective capable de conduire uniquement à l'un des deux isomères possibles ?

Question fort importante, car, dans l'affirmative, on pourrait ainsi, à volonté, produire l'isomère *cis* ou l'isomère *trans*, ou bien encore connaître *a priori* la structure stéréochimique d'un corps pour lequel cette structure ne peut être établie par aucune méthode directe.

..

Par *voie chimique*, on a constaté d'abord que l'hydrogénation, soit par le sodium et l'alcool absolu d'une part, soit par l'amalgame de sodium en milieu aqueux, d'autre part, conduit à un mélange des deux formes *cis* et *trans*. Tel est notamment le cas pour le camphre (Baubigny) et la cyclohexanedione 1.4 (Baeyer).

Il était donc admis que cette méthode n'était pas sélective.

Dans certains cas, pourtant, elle se montre presque sélective. C'est ainsi que Vavon et ses élèves, dans de nombreuses publications (<sup>1</sup>), ont montré que les cyclopentanones, diversément substituées, donnent, par le sodium et l'alcool absolu, un produit riche en *trans*.

De même, d'après une publication récente de M. Godchot et Mlle Cauquil (<sup>2</sup>), l'hydrogénation, par Na et l'alcool, de l'o-méthylcycloheptanone, conduit au dérivé *trans* avec traces de *cis*, tandis que par le platine en milieu acide acétique cristallisable ils disent obtenir uniquement les dérivés *cis*.

..

Par *voie catalytique*, on a d'abord cru que l'hydrogénation était strictement sélective, et que la structure désirée pouvait

---

(<sup>1</sup>) Cf. notamment G. VAVON et J. FLURER, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, pp. 756 et 757.

(<sup>2</sup>) M. GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1930, 190, 642.

être obtenue moyennant un choix convenable du catalyseur, du solvant et de la température.

En effet, utilisant la méthode de Paal, Skita <sup>(1)</sup> avait énoncé comme conclusion de ses expériences, que le palladium colloïdal conduisait, en milieu *acide*, à l'isomère *cis*; en milieu *alcalin*, à l'isomère *trans*. De là, l'opinion régna un certain temps, que cette technique était réellement sélective et constituait une règle sûre pour l'attribution de la structure stéréochimique du produit hydrogéné. L'usage du platine offrait la même sélectivité.

Cependant de nombreuses anomalies, constatées plus tard et de divers côtés, vinrent jeter le doute sur la validité — au moins intégrale — de la règle énoncée sous le nom de Paal-Skita.

C'est ainsi que dans un travail récent, K. v. Auwers <sup>(2)</sup> se proposant de soumettre à un examen spectrochimique les cyclanols, utilisa la méthode de préparation de Skita; puis, groupant les propriétés physiques, il établit que, dans chaque couple d'isomères, on a :

$$\begin{array}{lcl} d_{(\text{trans})} & > & d_{(\text{cis})} \\ n_{(\text{trans})} & > & n_{(\text{cis})} \\ R_{(\text{trans})} & > & R_{(\text{cis})} \end{array}$$

ce qui constitue l'énoncé de la loi d'Auwers-Skita auquel on peut ajouter l'utile complément de l'observation de Kenyon <sup>(3)</sup> sur la viscosité, où l'on observe :

$$\eta_{(\text{trans})} > \eta_{(\text{cis})}$$

Or, à ce propos, v. Auwers constate que dans les produits d'hydrogénation ainsi obtenus, certaines anomalies très nettes prouvent que souvent on est en présence de mélanges et non des isomères purs que la règle ferait prévoir.

De leur côté, dans l'hydrogénation par le *noir de platine*, à froid, par la méthode Fokin-Willstätter, Vavon et ses

<sup>(1)</sup> SKITA, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1920, 53, 1797.

<sup>(2)</sup> K. v. AUWERS et DERSCH, *J. prakt. Chem.*, 1930 [2], 124, 209.

<sup>(3)</sup> G. A. C. GOUGH, H. HUNTER, J. KENYON, *Chem. Soc.*, 1926, 129.

élèves<sup>(1)</sup>, obtiennent un produit *riche en cis*, ce qui implique une certaine proportion de *trans*.

Dans l'hydrogénation des diphénols, en présence de nickel, Sabatier et Mailhe<sup>(2)</sup> signalent l'influence de la température. D'après eux, *au-dessous de 130°*, on obtient l'isomère *cis*, *au-dessus de 200°*, l'isomère *trans*.

De leur côté, Senderens et Aboulenc ont réalisé, sur une grande échelle l'hydrogénation (Ni, H) des mêmes diphénols et préparé des quantités importantes des trois glycols correspondants. Ils ont obtenu toujours des mélanges *cis* + *trans*. Mais ils ne disent pas dans quelles proportions et pour nous la question reste entière. Si, en effet, il y avait prédominance marquée de l'un ou de l'autre, suivant les conditions, la sélectivité, sans être absolue, pourrait au moins rester relativement importante. Ce sont les mélanges industriels préparés par cette méthode que nous avons utilisés dans le présent travail<sup>(3)</sup> et nous montrerons que la proportion des deux isomères y est toujours voisine de 50 o/o.

De ce qui précède, il résulte qu'aucune méthode d'hydrogénation ne possède la sélectivité rigoureuse ou la généralité qui seraient nécessaires pour l'attribution, *a priori*, de la structure stéréochimique. L'utilisation des propriétés physiques, énoncée par la loi d'Auwers-Skita, même complétée par Kenyon, est elle-même insuffisante; en outre, d'après les résultats publiés par Vavon et ses élèves<sup>(4)</sup>, il s'en faut de beaucoup qu'elle soit universelle.

(<sup>1</sup>) G. VAVON et APCHIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 567. — G. VAVON et J. FLURER, *Bull.*, 1929, 45, 757 et 764. Ajoutons que, d'après ces derniers auteurs, par le noir de platine, dans l'éther, on obtient le dipropylcyclohexanol *cis*.

(<sup>2</sup>) P. SABATIER et A. MAILHE, *C. R.*, 1908, 146, 1193.

(<sup>3</sup>) Les échantillons nécessaires à nos recherches nous ont été gracieusement fournis par les Établissements Poulenc, à qui nous tenons à présenter ici nos remerciements.

(<sup>4</sup>) Cf. G. VAVON et APCHIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 43, 667.

Pour a-isopropylcyclopentanol on observe

$$\begin{aligned} n_{(\text{trans})} &< n_{(\text{cis})} \\ d_{(\text{trans})} &< d_{(\text{cis})} \end{aligned}$$

Cf. aussi VAVON et FLURER, *Bull.*, 1929, 45, 757 et 764, VAVON et MITCHOVITCH, *ibid.*, 967.

Par quoi peut-on y suppléer pour être assuré de la nature d'un produit d'hydrogénation donné, même si l'on avait affaire à un isomère pur ?

En outre, s'il s'agit d'un mélange, comment déterminer la proportion des deux isomères ? Et, les deux isomères étant une fois séparés, comment décider lequel est le *cis*, lequel est le *trans* ?

\*  
\* \*

Telles sont les questions qui se sont posées lorsque nous avons entrepris de déterminer la composition des produits résultant de l'hydrogénation des diphénoles par la méthode Senderens-A Boulenc (Ni, H) en milieu aqueux ou alcoolique, sous pression de 30 à 40 kg.

En ce qui concerne le premier terme (cyclohexanediol 1.2) la question de la structure stéréochimique est déjà complètement résolue <sup>(1)</sup> pour chacun des deux isomères.

Mais pour le second (1.3), la solution ne sera vraiment donnée que par la résolution en antipodes optiques de celui des deux qui est en situation *trans*.

Quant au troisième (1.4), cette méthode cruciale est inapplicable puisque l'isomère *trans* lui-même, possédant un plan de symétrie, est indédoublable.

Force est donc, pour ce troisième, et, jusqu'à nouvel ordre, pour le second, de chercher dans une autre voie, c'est-à-dire grouper tout un ensemble de propriétés, les comparer entre elles et conclure par analogie.

Ceci nous a amené à reprendre à ce point de vue, l'étude, au moins partielle, du cyclohexanediol 1.2 lui-même, dans ce qu'elle avait d'intéressant pour la comparaison à établir avec ses isomères 1.3 et 1.4, qui faisaient plus directement l'objet de notre étude.

Chemin faisant, nous avons rencontré une difficulté parti-

---

(1) Voir plus loin p. 9.

culière, celle de l'isomérisation des formes *cis* en formes *trans*, et inversement, et celle aussi de l'*isomérisation par passage*, d'un carbone sur un autre, de certains substituants, comme sont les halogènes, ce qui, du reste, se présente comme un cas particulier d'un phénomène beaucoup plus général, puisque ce genre de déplacement a déjà été observé dans l'action des hydracides sur beaucoup d'autres molécules à fonction alcool.

\*  
\* \*

Notre travail se divisera donc de la façon suivante :

Chapitre premier. — Composition des cyclohexanediols obtenus par la méthode Senderens-Aboulenc.

Chapitre II. — Ethers-sels d'acides organiques des cyclohexanediols.

Chapitre III. — Ethers-oxydes des cyclohexanediols.

Chapitre IV. — Ethers-sels d'hydracides des cyclohexanediols.

Chapitre V. — Utilisation de l'ensemble des propriétés pour l'attribution de la structure stéréochimique.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici toute notre reconnaissance à M. le chanoine Palfray pour l'accueil qu'il nous a fait dans son Laboratoire de Chimie organique de l'Institut catholique de Paris, ainsi que pour l'appui et les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de ces recherches.

---

## CHAPITRE PREMIER

### COMPOSITION DES CYCLOHEXANEDIOLS OBTENUS PAR LA MÉTHODE SENDERENS-ABOULENC

#### Art. I. — CYCLOHEXANEDIOL 1.2 (PYROCATÉCHITE)

Le cyclohexanediol 1.2 a été obtenu pour la première fois par Markownikoff<sup>(1)</sup>. En oxydant le cyclohexène par  $MnO^4K$  étendu, ce savant a obtenu un glycol 1.2 fondant à  $99^0$ .

Plus tard, Brunel<sup>(2)</sup> traita le cyclohexène par l'iode en

présence de  $HgO$ . Il obtint ainsi l'iodhydrine  $C^6H^4 \begin{matrix} I_{(1)} \\ \diagdown \\ OH_{(2)} \end{matrix}$ , et,

par saponification alcaline, le glycol  $C^6H^4 \begin{matrix} OH_{(1)} \\ \diagdown \\ OH_{(2)} \end{matrix}$ , fondant

plus haut que celui de Markownikoff, soit à  $104^0$ . Supposant la formation intermédiaire d'un oxyde interne qui s'ouvrirait ensuite, il fut conduit à attribuer à son glycol la configuration *cis*, et, par là-même, la configuration *trans* au glycol de Markownikoff. On verra ci-dessous que c'est l'inverse qui est vrai.

A son tour, Nametkin<sup>(3)</sup> formant d'abord, à partir du cyclohexène, l'oxyde interne par la méthode de Prilejaief, puis, ouvrant cet oxyde par hydrolyse, attribua la configura-

---

(1) MARKOWNIKOFF, *Ann. der Chem.*, 1898, 302, 22.

(2) BRUNEL, *Ann. Chim. Phys.*, 1905 [8], 6, 233-281.

(3) NAMETKIN, *J. Soc. Chim. Russ.*, 1924, 55, 47-69 et *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 40, 635.

tion *cis* au glycol  $F = 104^{\circ}$ , comme l'avait fait Brunel, dont il croyait bien confirmer les conclusions.

Et pourtant, à l'époque où parut le travail de Nametkin, l'erreur n'était plus permise. En 1922, en effet, Derx <sup>(1)</sup> avait démontré que c'est à l'isomère  $F = 104^{\circ}$  que doit être attribuée, sans ambiguïté, la configuration *trans*, puisqu'il est dédoublable en ses antipodes optiques.

La préparation de ce même cyclohexanediol, par voie catalytique, n'avait en rien éclairci la question. Hydrogénant le diphenol 1.2 (pyrocatechine) à  $130^{\circ}$ , sur le nickel réduit, Sabatier et Mailhe <sup>(2)</sup> avaient obtenu l'hexahydrodiphenol correspondant. Le point de fusion était  $75^{\circ}$ - $76^{\circ}$ . Par analogie avec l'hexahydrodiphenol 1.4 (quinite) où, depuis Baeyer, on appelait *cis* l'isomère qui fond le plus bas, ils crurent avoir préparé en effet l'isomère *cis*. L'hydrogénation par le nickel leur apparaissait ainsi comme strictement sélective. On verra plus loin, par nos propres résultats, qu'il n'en est rien et que, en fait, l'hydrogénation (Ni, H) des trois diphenols a toujours conduit jusqu'ici à un mélange des deux isomères *cis* et *trans* et dans des proportions qui ne varient guère, quelle que soit la température de réaction. Au point de fusion trouvé correspondait en réalité un mélange soit à 10, soit à 80 o/o de *trans*.

Leroux <sup>(3)</sup> faisant un mélange à parties égales des deux isomères  $F = 99^{\circ}$  et  $F = 104^{\circ}$  voyait le point de fusion s'abaisser à  $73^{\circ}$  et n'hésitait pas à voir dans le produit de Sabatier et Mailhe un mélange de composition à peu près identique au sien (En fait c'est à  $67^{\circ}$  environ que fond un mélange à parties égales, v. p. 12).

C'est à Boeseken et à ses collaborateurs que revient l'honneur d'avoir résolu définitivement le problème de la configu-

---

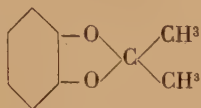
<sup>(1)</sup> DERX, *Rec. Trav. chim.*, 1922, 41, 312.

<sup>(2)</sup> P. SABATIER et A. MAILHE, *C. R.*, 1908, 146, 1193.

<sup>(3)</sup> LEROUX, *C. R.*, 1909, 148, 133.

ration des deux cyclohexanediols-1.2 par une démonstration directe et péremptoire.

Tout d'abord, Ch. van Loon <sup>(1)</sup> étudia le composé  $F = 98^{\circ}$ , préparé d'après la technique de Markownikoff. Ce corps donne avec l'acétone une combinaison caractéristique :



que ne donne pas l'isomère  $F = 104^{\circ}$ .

C'était une indication en faveur de l'isomère *cis*.

Un autre critérium fut cherché dans la modification que devrait subir la conductibilité de l'acide borique de la part d'un composé *cis*. Boeseken et Van Giffen <sup>(2)</sup>, oxydant le cyclohexène par le chlorate de sodium en présence d'acide osmique (Hoffmann), obtinrent uniquement le composé  $F = 98^{\circ}$ . D'après des faits déjà connus, ce composé devait être *cis* et modifier la *conductibilité de l'acide borique*. Or, la modification fut nulle. Pour résoudre la contradiction apparente, ils imaginèrent que dans un noyau à 6 éléments, comme celui-ci, il devait exister une certaine souplesse capable d'empêcher l'action qu'auraient dû exercer deux oxydriles 1.2 en position *cis*.

Revenant sur ce point dans un mémoire ultérieur, Boeseken, van Loon, Derx et Hermans <sup>(3)</sup> admirent que, dans un anneau à 5 atomes de carbone, ces atomes sont dans un même plan, alors que pour l'anneau à 6 éléments, ils se ralliaient à la configuration de Sachs.

Enfin, Derx <sup>(4)</sup>, non seulement sépare l'isomère *trans* en ses deux antipodes optiques, mais encore confirme les résul-

<sup>(1)</sup> CH. VAN LOON, *Wisk. Natk. Aft.*, 1919, 28, 213-217, d'après *Centralblatt*, 1920, 1, 331.

<sup>(2)</sup> J. BOESEKEN et VAN GIFFEN, *Rec. trav. Chim.*, 1920, 39, 183, 183.

<sup>(3)</sup> J. BOESEKEN, VAN LOON, DERX et HERMANS, *Proc. Pr. Roy. Acad. Amsterdam*, 1922, 24, 198-204.

<sup>(4)</sup> DERX, *Rec. trav. Chim.*, 1922, 41, 312-343.

tats de van Loon au sujet de la combinaison acétonique de l'isomère *cis*,  $F = 98^{\circ}$ , combinaison parfaitement stable, puisqu'elle distille à  $182^{\circ}$ .

En outre, il constate que cet isomère *cis*,  $F = 98^{\circ}$  est *polymorphe*. Cherchant à expliquer ce polymorphisme, il essaie même de concilier les idées de Sachs sur la configuration *non plane* attribuée au noyau cyclanique et les relations établies par Smith entre le *polymorphisme* et l'*isomérisation dynamique*.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour notre part, les problèmes particuliers qui se posaient à nous au sujet de la pyrocatéchite préparée par la méthode Senderens-Aboulenc étaient les suivants :

1<sup>o</sup> L'hydrogénation, dans les conditions précitées, du diphénol 1.2 est-elle sélective ?

2<sup>o</sup> Se comporte-t-il comme les deux autres isomères, ou bien le voisinage des deux oxhydryles entraîne-t-il une influence mutuelle capable de modifier l'orientation ?

3<sup>o</sup> Enfin, les isomères purs une fois obtenus, nous devons les étudier comparativement avec ceux des glycols 1.3 et 1.4 au point de vue de leurs principales réactions : éthérification, saponification, action des hydracides, etc.

#### Section I. — Analyse du produit d'hydrogénation du diphénol 1.2.

Le produit qui nous a servi comme matière première avait été préparé d'après la technique Senderens-Aboulenc. Dans une très courte note <sup>(1)</sup> ces savants indiquent qu'ils ont obtenu ce corps (*pyrocatéchite*) en hydrogénant sur nickel le

---

(1) J.-B. SENDERENS et J. ABOULENC, *C. R.*, 1921, 173, 1365.

diphénol 1.2 (*pyrocatechine*) soit sous 30 kg. à 120° en solution alcoolique, soit sous 45 kg. à 145° en solution aqueuse.

Ils obtiennent ainsi une masse blanche qui fond à 72°, distille à 229°-230°, sans décomposition, à la pression ordinaire et à 118°-120° sous 14 mm.

Le produit brut, tel que nous l'avons eu entre les mains, se présente sous la forme d'une masse dure, légèrement jaunâtre, à odeur empyreumatique marquée qui disparaît par lavage à l'éther, à saveur amère. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool aqueux, l'alcool absolu, l'acétone, le chloroforme (surtout à chaud) et dans la pyridine; il est peu soluble dans le benzène, dans l'éther (toutefois sa solubilité dans l'éther est beaucoup moins faible que celle du cyclohexanediol 1.4).

Averti par les résultats obtenus au cours de l'étude du cyclohexanediol 1.4 <sup>(1)</sup> nous avons d'abord cherché à séparer les deux isomères par cristallisation fractionnée dans l'acétone.

Mais si, par ce moyen, on isole facilement une certaine portion de l'isomère *trans* :  $F = 104^\circ$ , on aboutit alors à un résidu fondant vers 97°-98°, d'où il est très difficile d'amorcer une précipitation de l'isomère  $F = 98^\circ$ .

Nous avons trouvé beaucoup plus pratique d'utiliser l'aptitude que possède l'isomère *cis* de donner une *combinaison acétonique*. Voici le procédé qui nous a le mieux réussi.

On prend :

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| Pyrocatechite brute . . . . .      | 20 g. |
| Acétone . . . . .                  | 260 g |
| ClH sec (dans l'acétone) . . . . . | 3 g 9 |

On laisse ce mélange sur sulfate de sodium anhydre pendant 2 jours, à froid. On neutralise alors par le carbonate de plomb, filtre, chasse l'acétone et distille. Sous la pression

(1) L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 1122.

atmosphérique, la combinaison acétonique passe à  $182^{\circ}$ , sous une pression de 17 mm., elle passe à  $75^{\circ}$ - $76^{\circ}$ .

On isole ainsi 12 g. de combinaison acétonique, ce qui correspond à 8 g. 5 d'isomère *cis*, soit 42 o/o du mélange.

Par cristallisation dans l'acétone du résidu de la distillation, on isole 10 g. 5 d'isomère *trans*, fondant à  $104^{\circ}$  et qui distille à  $120^{\circ}$ , sous 14 mm., soit 52 o/o du mélange.

Pour revenir au glycol, on hydrolyse la combinaison acétonique par chauffage, en solution alcoolique, avec 2 à 3 o/o d'acide chlorhydrique concentré. Le corps résultant est distillé et passe à  $120^{\circ}$ , sous 15 mm. Il se prend en masse. Par cristallisation dans l'alcool, il fond à  $98^{\circ}$  <sup>(1)</sup>.

En vue d'étudier la dispersion des stéréoisomères des dérivés cyclohexaniques en milieu quinoléinique, Auwers et Dersch <sup>(2)</sup> ont tout récemment eu recours au même procédé de séparation. Leurs résultats sont tout à fait concordants avec les nôtres.

## Section II. — Courbe des points de fusion des mélanges d'isomères *cis* et *trans*.

| Trans o/o | F        | trans o/o | F        |
|-----------|----------|-----------|----------|
|           | degrés   |           | degrés   |
| 0         | 98       | 46        | 65 -65,5 |
| 10        | 73 -74   | 48        | 65,5-66  |
| 20        | 71 -72   | 50        | 67 -67,5 |
| 30        | 69 -70   | 60        | 67,5-68  |
| 40        | 68 -69   | 70        | 70 -71   |
| 42        | 68 -68,5 | 80        | 73 -76   |
| 44        | 67 -67,5 | 90        | 80 -84   |
| 45        | 65,5-66  | 100       | 104      |

On remarquera que les points de fusion ne sont nets qu'en certaines régions, à savoir : *cis* pur, *trans* pur,

<sup>(1)</sup> Auwers trouve  $96^{\circ}$  après cristallisation dans l'éther.

<sup>(2)</sup> K. v. AUWERS et DERSCH, *J. prakt. Chem.*, 1930 [2], 124, 209.

mélange à point de fusion minimum. Quand un isomère prédomine nettement, le point de fusion s'étale, ce qui est tout naturel.

La courbe traduit ces résultats.

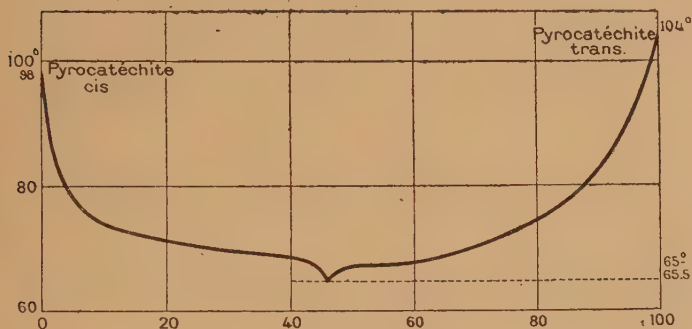


Fig. 1.

### Section III. — Solubilité dans l'acétone.

Nous avons employé une acétone purifiée commerciale, suivant une technique déjà décrite au sujet du cyclohexane-diol 1.4 (1).

A la température de 20°, on a obtenu :

| Quantité dans 2 cm <sup>3</sup> |           | S <sup>20</sup> acétone |       |
|---------------------------------|-----------|-------------------------|-------|
| cis                             | trans     | cis                     | trans |
| 0 g. 1439                       | 0 g. 1319 | 7,195                   | 6,595 |

d'où :

$$\frac{S^{20} \text{ cis}}{S^{20} \text{ trans}} = 1,09.$$

(1) L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *Bull. Soc. Chim.*, loc. cit.

La solubilité de l'isomère *cis* est plus grande que celle du *trans*.

Mais les valeurs sont tellement voisines qu'on s'explique la difficulté de la séparation par cristallisation fractionnée, même si l'on fait abstraction d'un entraînement mutuel probable.

## Art. II. — CYCLOHEXANEDIOL 1.3 (RÉSORCITE)

En même temps que les diphénols 1.2 et 1.4, Sabatier et Mailhe ont essayé d'hydrogéner le diphénol 1.3 <sup>(1)</sup> en présence de nickel et dans les mêmes conditions de température et de pression.

A la température de 130°, ils obtenaient un peu de produit fondant à 65°, « sans doute le *cis* », observaient-ils, pensant toujours que l'hydrogénation était sélective.

Le transport des vapeurs se montrant difficile, ils décidèrent d'élever la température et obtinrent alors une masse incristallisable, à *réaction acide*, ce qui, d'après les auteurs, met en évidence la présence de la cyclohexanedione correspondante.

A son tour Ouspensky <sup>(2)</sup> obtient le cyclohexanediol 1.3, en hydrogénant, au moyen du sodium et de l'alcool, la dihydrorésorcine. Mais il ne donne aucun détail sur la composition de son produit.

C'est la technique de Senderens et Aboulenc qui a permis d'obtenir industriellement des quantités importantes de ce diol. Ils ont hydrogéné la résorcine, comme l'hydroquinone, sur le nickel. Ils ont étudié l'influence des solvants et celle de la température. *Sans solvant*, à 180°, et sous une pression de 50 kg., ils observent qu'à côté du produit normal d'hydrogénation, il se fait aussi, par départ d'un OH, du

---

<sup>(1)</sup> P. SABATIER et A. MAILHE, *C. R.*, 1908, 146, *loc. cit.*

<sup>(2)</sup> OUSPENSKY (Uspensky), *J. Chim. Phys. Russe*, 1915, 47, 738, d'après *Centralblatt*, 1916, 1, 1926.

cyclohexanol, dans la proportion de 270/1.000 du premier contre 650/1.000 du second.

D'après les résultats de Lindemann et Baumann (voir ci-dessous), il est permis de penser que par déshydratation complète, il a pu se former aussi du cyclohexane.

En solution alcoolique, la réduction se réalise beaucoup plus aisément. Elle commence à 120° et devient rapide à 130°.

En solution aqueuse, la réduction commence à 95°, mais elle est très lente. Elle devient rapide à 105°.

Le produit d'hydrogénation est une masse vitreuse fondant vers 45°.

Nous avons montré <sup>(1)</sup> que ce mélange pouvait être résolu en ses deux isomères fondant respectivement à 84°5 et 115°5. Nous exposerons plus loin sur quels faits on peut se fonder jusqu'à présent pour l'attribution de la structure cis et trans à ces deux isomères.

Quelques mois après notre communication <sup>(2)</sup>, Lindemann et Baumann <sup>(3)</sup> ont publié un mémoire sur les stéréoisomères de la résorcite et de la phloroglucite

Ils ont tout d'abord essayé la méthode Paal-Skita, c'est-à-dire l'hydrogénation par le platine en milieu soit acide, soit alcalin, dans l'espoir d'obtenir ainsi à volonté l'isomère cis ou l'isomère trans. En réalité, ils ont constaté que, dans ces conditions, il y a élimination d'un et même deux oxhydyles, ce qui conduit au cyclohexanol et même au cyclohexane (Ils rappellent à ce sujet que Skita avait déjà rencontré le même insuccès).

Ils ont donc eu recours à la technique Senderens-Aboulenc, en utilisant toutefois un catalyseur complexe Ni, Co, Cu.

<sup>(1)</sup> L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 683.

<sup>(2)</sup> Cette communication a été faite en séance de la Société chimique de France le 26 juillet 1929. C'est au procès-verbal qu'elle a été publiée (*Bull.*, 1929, 45, 683), ce qui explique que MM. Lindemann et Baumann n'en aient pas eu connaissance.

<sup>(3)</sup> H. LINDEMANN et H. BAUMANN, *Ann. der chem.*, nov.-déc., 1929, 477, 78.

Comme solvant, ils ont utilisé respectivement l'eau, l'alcool et le décahydronaphtalène (décaline).

Ils ont opéré à 125° sous 50 atmosphères. Dans ces conditions, il se fait encore des produits de désoxydation (cyclohexanol + cyclohexane) en proportions variables suivant le solvant :

24 o/o dans l'eau ;  
18 o/o dans la décaline ;  
8 o/o dans l'alcool.

Débarrassé des impuretés de tête, le produit final distille à 140°-150° sous 13 mm. et se condense en une huile visqueuse, incolore qui, à froid, forme une masse vitreuse.

Pour isoler les isomères, ils ont utilisé, soit la *phényluréthane*, soit l'*éther-oxyde triphénylméthylique* (éther tritylique). En fait, ils ont bien obtenu la *résorcite cis*, fondant à 83° à partir soit d'une phényluréthane qui fond à 213°, soit d'un éther tritylique fusible à 144°, mais l'autre éther tritylique fondant à 199° ne leur a fourni qu'une masse sirupeuse, ne cristallisent pas, et qu'ils considèrent comme *résorcite trans*.

La configuration *cis* est attribuée par eux à l'isomère fondant à 83° du fait que la combinaison avec l'isocyanate de menthyle n'a permis aucune résolution en antipodes optiques.

Par là-même, c'est l'autre qui est l'isomère *trans*.

La démonstration reposant sur un résultat négatif est insuffisante.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Section I. — Analyse du produit d'hydrogénation Senderens-Aboulenc.

Nous sommes parti de la résorcite commerciale Senderens-Aboulenc. Elle se présente sous l'aspect d'une masse très

visqueuse, à odeur forte, empyreumatique, à saveur aigre et amère, très désagréable.

Nous avons d'abord essayé de la purifier par simple distillation. Sous 14 mm., il passe d'abord, entre 133° et 139°, une faible portion de produits de tête très odorants. Puis à 143°, passe presque tout le reste, sans variation de température. Sur les parties froides du récepteur se précipitent des particules d'aspect cristallin. Mais, si on les enlève, on s'aperçoit qu'elles sont en réalité amorphes et qu'il est impossible de leur attribuer un point de fusion défini.

Alors nous avons essayé d'une purification méthodique. Pour cela, partant d'une masse de 650 g. du produit commercial, nous l'avons d'abord traitée par l'eau, ce qui nous a fourni une émulsion très trouble. Ayant épuisé à l'éther, nous avons concentré sur bain-marie la liqueuse aqueuse, puis distillé sous pression réduite. Le bilan de la distillation s'établit comme suit :

|                                                |              |
|------------------------------------------------|--------------|
| $E_{15} < 140^{\circ}$ . . . . .               | 10 g.        |
| $E_{15} = 142^{\circ}5-143^{\circ}5$ . . . . . | 590 g.       |
| Résidu indistillable. . . . .                  | 4 g.         |
|                                                | <hr/> 604 g. |

D'autre part, la solution étherée contenait 21 g. de substance à odeur très forte, aigre, empyreumatique. On les a distillés à leur tour.

*Première portion.* — Sous 15 mm. la température monte constamment jusqu'à 125°-130° où il y a un arrêt imprécis. Cette portion est très mobile, très odorante, insoluble dans l'eau, dans les alcalis. Par la soude en solution alcoolique, il se fait bien, au bout de quelques minutes, une sorte d'anneau, mais il est peu significatif. Pas de coloration violet foncé par le chlorure ferrique. Pas de précipité par le réactif de Denigès (sulfate acide de mercure). Donc il n'y a pas de diphénol 1,3 resté libre.

De même l'absence de coloration rouge-violet par le chlorure ferrique exclut la présence d'une cyclohexanedione.

*Deuxième portion.* —  $E_{15} = 140^{\circ}\text{--}147^{\circ}$ . On identifie nettement la résorcite. Elle aurait été insoluble dans l'éther sec, mais elle ne l'est pas complètement dans l'éther humide. Cette résorcite reste bien fluide, ce qui tient à la présence d'impuretés solubles dans l'éther.

*Troisième portion.* —  $E_{15} = 147^{\circ}$ . La température monte constamment et atteint  $165^{\circ}$  au moment où la distillation se termine.

Il est à remarquer que les portions à odeur forte sont surtout concentrées dans l'éther et que la portion principale extraite de la solution aqueuse, c'est-à-dire la résorcite pure, est à peu près inodore. Sa saveur est un peu âcre et amère puis très sucrée.

Un dernier essai de purification a été fait par entraînement à la vapeur. On a opéré sur 200 g.

Les premières portions entraînées sont chargées d'un principe à odeur forte et désagréable. En épuisant à l'éther la portion entraînée, on a recueilli seulement 0 g. 5 d'une matière huileuse. Par concentration de l'eau épuisée à l'éther, on a retrouvé 3 g. de résorcite.

La portion principale non entraînée a été alors épuisée à l'éther qui a enlevé 2 g. d'une huile jaune orangé, très visqueuse, renfermant une petite quantité de résorcite dissoute à la faveur de l'eau qui sature l'éther.

Finalement, la résorcite ainsi purifiée a été distillée. On a recueilli un produit très propre, très peu odorant.  $E_{15} = 142^{\circ}\text{--}143^{\circ}$ .

Ce procédé fournit donc les mêmes résultats que le précédent.

Nous avons alors, sur ce produit propre, essayé le mode de séparation qui nous avait réussi avec la quinite (1). Une solution acétonique a été refroidie à  $-15^{\circ}$  dans l'espoir que l'isomère le moins soluble cristalliserait. Le résultat a été négatif.

---

(1) L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *loc. cit. Bull.*, 1928, 43, 1122.

Il restait à essayer d'engager le diol 1.3 dans une combinaison solide, apte à subir une cristallisation fractionnée. Nous avons préparé à cet effet une série d'éthers-sels, en traitant le diol par les chlorures d'acides correspondants.

Nous avons ainsi obtenu les éthers-sels suivants :

Ethanoate ;  
 Propanoate ;  
 Isovalérienate ;  
 Phényléthanoate ;  
 Oxalate mixte éthylique ,  
 Benzoate ;  
 p-nitro-benzoate ;  
 Cinnamate.

Les trois derniers sont solides et ont pu être résolus en isomères *cis* et *trans*, différenciés par leur solubilité et leur point de fusion. Nous y reviendrons plus loin. Disons dès maintenant que c'est le benzoate qui s'est le mieux prêté à une séparation par cristallisation fractionnée. On a ainsi isolé un benzoate *cis*,  $F = 65^{\circ}5$  et un benzoate *trans*,  $F = 122^{\circ}5$  <sup>(1)</sup>.

La saponification de ces benzoates est assez laborieuse, le carboxyle benzoïque étant particulièrement difficile à saponifier, à la manière des acides dits « tertiaires ».

Cependant nous l'avons réalisée soit par la potasse alcoolique, — chauffage sur bain-marie pendant 8 heures, ou à l'autoclave, à  $160^{\circ}$ - $180^{\circ}$ , pendant 2 heures — soit par la baryte <sup>(2)</sup>.

Il importe alors de bien se débarrasser du benzoate non saponifié, comme aussi du benzoate de potassium formé. Pour cela, après avoir chassé l'alcool — dans le cas de la potasse alcoolique — on épuise à l'éther où le benzoate de

<sup>(1)</sup> Nous dirons plus tard les raisons de l'attribution de la configuration *cis* ou *trans* aux diols 1.3 et à leurs dérivés.

<sup>(2)</sup> Lindemann et Baumann n'ont pas réussi à obtenir les résorcites par saponification soit acide soit alcaline, des benzoates, *loc. cit.*, p. 82.

résorcite est très soluble, évapore à sec dans le vide et épuise au chloroforme sec qui dissout la résorcite et laisse le benzoate de potassium. Enfin, on fait cristalliser dans l'alcool ou l'acétone.

De la sorte le benzoate fondant à  $65^{\circ}5$  nous a fourni la *résorcite cis* fusible à  $84^{\circ}5$ , et le benzoate qui fond à  $122^{\circ}5$ , la *résorcite trans* fondant à  $115^{\circ}5$ .

Enfin, en amorçant, à l'aide de la résorcite trans, une solution acétonique de résorcite purifiée, refroidie à  $-15^{\circ}$ , nous avons réussi à isoler des cristaux fondant immédiatement à  $115^{\circ}5$ . Malheureusement nous n'en avons obtenu ainsi qu'une très faible quantité. Ce n'est donc pas une technique de séparation.

Les deux résorcites isomères ont été analysées. Voici les résultats :

I. *Résorcite cis*,  $F = 84^{\circ}5$  (corr.) :

Subst. : 0 g. 1489 ;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 3406 ;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 1400 ; trouvé : C 0/o, 62,38 ; H 0/o, 10,44 ; calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$  : C 0/o, 62,02 ; H 0/o, 10,42.

II. *Résorcite trans*,  $F = 115^{\circ}5$  (corr.) :

Subst. : 0 g. 1657 ;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 3794 ;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 1610 ; trouvé : C 0/o, 62,44 ; H 0/o, 10,34.

..

Peut-on déduire de là la *composition de la résorcite industrielle* ?

Ce que nous pouvons connaître, d'une façon assez approchée, c'est la proportion relative en isomères cis et trans du produit de benzylation.

Pour cela, nous avons d'abord établi la courbe des points de fusion de mélanges synthétiques des deux benzoates purs, ce qui nous a donné, en fonction des points de fusion, la composition des diverses fractions obtenues par cristalli-

sation du produit brut de benzylation. On trouvera cette courbe plus loin à propos des benzoates.

Si le résultat ne prétend pas être rigoureux, il est cependant assez approché et offre au moins l'avantage d'éviter de multiples cristallisations avec les pertes considérables de matière qui en résultent.

Voici le bilan d'une opération portant sur 58 g. de résorcite commerciale purifiée et pouvant donner théoriquement 162 g. de benzoate.

|     | Poids | F.     | Isomères à point de fusion |      |
|-----|-------|--------|----------------------------|------|
|     |       |        | élevé                      | bas  |
| I   | g.    | degrés | g.                         | g.   |
| II  | 51    | 119    | 49,5                       | 1,5  |
| III | 21    | > 117  | 20                         | 1    |
| IV  | 35    | 100    | 28                         | 7    |
| V   | 19    | 64     | 0,2                        | 18,8 |
|     | 9     | 59     | 4,2                        | 4,8  |
|     | 135   |        | 101,9                      | 33,1 |

On devrait ajouter à ces nombres 6 g. de monobenzoate correspondant à 9 g. de dibenzoate. Mais nous ne savons rien sur la structure stéréochimique du monobenzoate.

Ce résultat doit être interprété. Nous savons qu'en général — on le verra plus loin — l'éthérification des cyclohexanediols 1.4 *cis* et *trans* entraîne une isomérisation *cis* → *trans* de l'ordre de 50 o/o, même dans le cas de la benzylation.

Si nous admettons qu'il en est de même dans le cas du glycol 1.3, il est naturel d'en conclure qu'une partie de la résorcite *cis* a été transformée en benzoate *trans*.

Et s'il en est ainsi, l'excès de benzoate *trans* serait dû à une isomérisation partielle. Ce n'est plus 33 g. de benzoate *cis* qui correspondent à la résorcite *cis*, mais environ le double, soit 66. Il resterait pour le benzoate correspondant réellement à la résorcite *trans* la différence, soit 69 g.

Il y aurait donc dans la résorcite industrielle environ 50 o/o de chaque isomère, au lieu de 75 o/o de trans comme l'indiquerait une première lecture du tableau ci-dessus.

Jusqu'à ce qu'on ait trouvé une technique permettant une analyse directe du produit d'hydrogénation lui-même, nous n'avons pas d'autre moyen d'appréciation.

En tous cas, une conclusion se dégage nettement : la méthode d'hydrogénation du diphenol 1.3 par la technique Senderens-Aboulenc produit à peu près indifféremment les deux isomères cis ou trans. D'autre part, le produit obtenu par Sabatier et Mailhe (v. p. 14), fondant à 65°, ne peut pas être considéré comme de la résorcite cis. Ils se trouvaient certainement en présence d'un mélange d'isomères cis et trans. Ceci infirme la sélectivité de leur méthode d'hydrogénation.

## Section II. — Propriétés des deux isomères purs.

### § 1. — Propriétés générales.

La résorcite est un peu entraînable par la vapeur d'eau (voir p. 18).

Elle reste facilement en *surfusion*. Mise en liberté par saponification du benzoate, qu'il s'agisse de l'isomère trans ou de l'isomère cis, elle reste liquide, et c'est par frottement à la baguette de verre qu'on en provoque la solidification. Le liquide surfondu est très visqueux. De même, le mélange industriel, amené par chauffage à l'état liquide, est une masse sirupeuse.

### § 2. — Points de fusion.

Il est impossible d'assigner une valeur tant soit peu significative aux points de fusion ou de solidification du mélange industriel, même purifié. Le passage solide  $\rightleftharpoons$  liquide est

lent et indécis. Tout ce que l'on peut dire, c'est que le point de fusion est situé aux environs de  $70^{\circ}$ .

Les isomères purs, au contraire, ont un point de fusion bien net. Rappelons que nous avons trouvé  $84^{\circ}5$  pour l'isomère *cis* et  $115^{\circ}5$  pour l'isomère *trans* (fusion instantanée au bloc Maquenne).

On espérait pouvoir obtenir au moins quelques points de la courbe.

Un mélange contenant 20 o/o de l'isomère *trans* devient assez *visqueux* par broyage au mortier et fond vers  $58^{\circ}$ .

Un mélange à 40 o/o *se liquéfie* au bout d'une minute de broyage.

Un mélange à 80 o/o devient *plus visqueux* que le 20 o/o et il est impossible de prendre le point de fusion.

Les essais n'ont pas été poussés plus loin. Il est tout à fait remarquable que deux isomères dont le plus bas fond *instantanément* à  $83^{\circ}$ , se dissolvent l'un dans l'autre au point de ne donner qu'une masse visqueuse.

On voit aussi que c'est vers 40 o/o qu'on a le point de fusion le plus bas, puisque le mélange se liquéfie. Mais il est impossible de rien préciser de plus.

On peut caractériser les deux isomères par leur *phényluréthane*.

Lindemann et Baumann assignent à la phényluréthane *cis* le point de fusion  $F = 213^{\circ}$ . Ils n'ont pas pu isoler une phényluréthane *trans* identifiable.

Ils ont également préparé une naphtyluréthane *cis*. Ils lui assignent le point de fusion  $F = 245^{\circ}$ .

#### § 4. — *Formes cristallines.*

La *résorcite cis* est *polymorphe* <sup>(1)</sup>.

---

(1) Tous les détails d'ordre cristallographique nous ont été fournis par M. l'abbé Gaudefroy qui a bien voulu les étudier pour nous et à qui nous présentons ici nos sincères remerciements.

Fondue entre lames de verre, elle ne cristallise pas spontanément, au moins pendant quelques minutes.

La cristallisation est amorcée avec des cristaux obtenus par voie humide. Il se produit alors, à partir des points de contact, des sphérolithes ( $\alpha$ ) formées de fibres à extinction *droite*, à allongement positif, croissant lentement à raison de 1 cm, par minute.

Peu de temps après cette première cristallisation et au milieu de la masse des sphérolithes, naissent d'autres cristaux ( $\beta$ ) en forme de parallélogrammes ou d'hexagones grossissant lentement <sup>(1)</sup>.

Avec un grossissement assez fort, on voit que ces nouveaux cristaux sont séparés de la masse fibreuse par une zone vide. Finalement toute la masse sphérolithique est mangée. L'une quelconque des diagonales des parallélogrammes semble être allongée suivant les fibres au point de naissance des nouveaux cristaux.

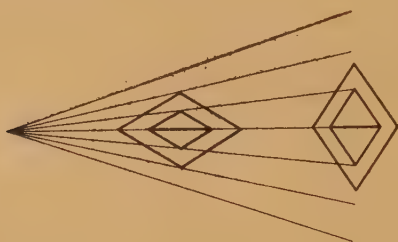


Fig. 2.

Il existe des vides peu considérables entre les cristaux lorsque la transformation est complète, de sorte qu'on peut

(1) On voit aussi distinctement des baguettes allongées dans le sens des fibres ayant des extinctions *obliques*. Plusieurs baguettes voisines semblent s'éteindre en même temps, mais toutes ne s'éteignent pas ensemble, il y a au moins quatre groupes de ces baguettes.

Tous les cristaux de nouvelle formation sont limpides. La préparation vue à la loupe pendant la solidification et la transformation montre des fibres soyeuses d'abord, puis des taches limpides qui sont les nouveaux cristaux.

penser que la transformation s'opère avec diminution du volume moléculaire.

L'ensemble de la préparation, après transformation complète, montre des alignements quasi-sphérolithiques formés de chapelets des nouveaux cristaux, rappelant les sphérolithes primitifs.

Cette transformation suppose soit une fusion de la première phase, soit une tension de vapeur notable.

Dans d'autres expériences nous avons noté exceptionnellement les résultats complémentaires suivants :

1° La forme sphérolithique ( $\beta$ ) naît spontanément au milieu du liquide ;

2° Il naît aussi spontanément, et moins fréquemment, une forme ( $\gamma$ ), à l'état de sphérolithes à allongement *négalif*, donnant des baguettes plus grosses que la forme ( $\beta$ ). Alors, si  $\beta$  coexiste, cette dernière forme croît plus vite que ( $\gamma$ ) et finit par encercler la plage où se développait ( $\gamma$ ). A ce moment, les cristaux ( $\alpha$ ) (forme stable définitive), naissant dans ( $\beta$ ) et grossissant, arrivent au contact de la phase ( $\gamma$ ), aux dépens de laquelle ( $\alpha$ ) forme de très gros cristaux.

### § 5. — Solubilité.

Les solubilités ont été prises dans l'acétone purifiée desséchée.

Voici les résultats pour la température de 17°5 :

$$S^{17,5}(\text{cis}) = 8,335 ; \quad S^{17,5}(\text{trans}) = 7,935.$$

La solubilité des résorcites est donc un peu plus grande que celle des pyrocatechites et beaucoup plus grande que celle des quinites. En outre, comme dans le cas des isomères 1.2 les deux valeurs  $S^{17,5}(\text{cis})$  et  $S^{17,5}(\text{trans})$  sont très proches l'une de l'autre : celle du cis étant toujours supérieure à celle du trans.

## Art. III. — CYCLOHEXANEDIOL 1.4 (QUINITE)

Des trois cyclohexanediols, c'est le plus anciennement connu. Ad. v. Baeyer <sup>(1)</sup> l'a préparé pour la première fois en réduisant par Hg.Na la cyclohexanedione 1.4. Pour empêcher le milieu de devenir alcalin et de réagir sur la dione, il le balayait par un violent courant de CO<sup>2</sup>. Par une ébullition de deux heures, avec l'anhydride acétique, il formait le dérivé diacétylé, le purifiait par distillation :  $E_{760} = 245^{\circ}\text{--}250^{\circ}$ ,  $E_{25} = 145^{\circ}\text{--}147^{\circ}$  et, par cristallisation fractionnée, le résolvait en deux portions, l'une moins soluble et à point de fusion élevé :  $F = 102^{\circ}\text{--}103^{\circ}$ , qu'il appelait acétate *trans*, l'autre beaucoup plus soluble et à point de fusion bas :  $F = 34^{\circ}\text{--}36^{\circ}$ , qu'il appelait acétate *cis*. Enfin, par saponification de ces acétates au moyen de la baryte, il obtenait la *quinite trans* :  $F = 139^{\circ}$  et la *quinite cis* :  $F = 100^{\circ}\text{--}102^{\circ}$ .

Le nom de *quinite* fut adopté par Baeyer par analogie avec ceux d'*inosite* (Scherer, 1850) ou de *phaseomannite* (Vohl, 1856) attribués depuis longtemps au cyclohexanehexol.

Quant à l'attribution de la structure *trans* à l'isomère fondant le plus haut, Baeyer se borne à l'énoncer sans la justifier autrement <sup>(2)</sup>.

Nous exposerons plus loin les faits nouveaux et les raisons d'analogie qui permettent de maintenir les dénominations de Baeyer que, par là même, nous continuerons d'employer.

Baeyer s'étendit peu sur les propriétés de la quinite.

Willstätter et Lessing <sup>(3)</sup> entreprirent la séparation immé-

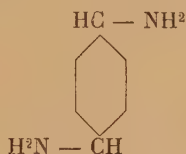
<sup>(1)</sup> Ber. deutsch. Chem. Ges., 1892, 25, pp. 1037 et 1840 et Ann. der Chem., 1894, 278, 92.

<sup>(2)</sup> « Die höher schmelzenden Isomere bezeichne ich mit « trans » ohne beweisen zu können, dass ihnen die entsprechende geometrische Konfiguration zukommt », loc. cit.

<sup>(3)</sup> R. WILLSTÄTTER und R. LESSING, Ber. deutsch. Chem. Ges., 1901, 34, 506.

diète des deux isomères en utilisant leur différence de solubilité dans l'acétone; l'isomère *trans* étant beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud et se séparant ainsi facilement le premier. C'est la méthode de choix. Cependant, nous verrons quelles difficultés elle présente et comment nous avons dû la modifier pour la rendre pratique.

Curtius <sup>(1)</sup> essaya d'obtenir la quinite *trans* par une tout autre voie. Il parlait du *diamino 1.4 hexahydrobenzène trans*,



et par diazotation devait passer au diol correspondant. Mais il obtint si peu de substance qu'il dut renoncer à isoler le corps cherché.

A une époque beaucoup plus récente, Ouspensky et Turine <sup>(2)</sup> ont répété la préparation de Baeyer, à partir d'une cyclohexanedione synthétique. Comme Baeyer, ils ont obtenu et isolé les deux acétates, puis les deux quinites.

Sabatier et Mailhe <sup>(3)</sup>, appliquant à l'hydroquinone la célèbre méthode d'hydrogénation Sabatier-Senderens, étudièrent la réduction catalytique, en présence de nickel réduit, de ce diphenol 1.4, à la pression ordinaire et à des températures variables. A 200°-210°, ils obtinrent ainsi un produit solide, fondant à 140°, qui était la quinite *trans*, et un résidu liquide qui, par fractionnement, abandonna d'abord de l'eau, du cyclohexanol et du phénol, puis, à 200°-250°,

(1) T. CURTIUS, *J. prakt. Chem.*, 1915, 91, 38.

(2) A. OUSPENSKY (USPENSKY) et J. TURINE, *J. R. Chim. Phys.*, 1920, 51, 263. Nous citons d'après *Centralblatt*, 1923, 3, 754, *Chemical Abstracts* 1924, 18, 1484 et *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 38, 634.

(3) P. SABATIER et A. MAILHE, *C. R.*, 1908, 146, 1194 et *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 3, 83.

leur fournit une portion fondant à  $102^{\circ}$  et qu'ils regardèrent comme étant la quinite *cis*.

Un peu plus tard, les mêmes auteurs <sup>(1)</sup> déclarent qu'à *température élevée*, c'est toujours le mélange *cis* + *trans* qui se produit, tandis qu'à *basse température*, on obtient exclusivement l'isomère *cis*, caractérisé par son point de fusion  $102^{\circ}$ .

Dans une nouvelle communication <sup>(2)</sup>, ils renforcent ces conclusions en déclarant que la réduction à  $t^{\circ} < 130^{\circ}$ , dans un courant rapide d'hydrogène, change totalement l'hydroquinone en quinite *cis*.

On verra plus loin, par l'étude critique des points de fusion, les raisons qui nous font croire que sous le nom de quinite *cis* fondant à  $102^{\circ}$  on a dû avoir en réalité un mélange déjà riche en isomère *trans* (environ 50 o/o).

Leroux <sup>(3)</sup> a repris tout à la fois la préparation d'après Baeyer et la séparation d'après Willstätter et Lessing. Il reproduit également la préparation suivant la technique de Sabatier et Mailhe. Son travail, très minutieux du reste, n'apporte rien de spécialement nouveau, au point de vue qui nous occupe ici.

Enfin, Senderens et Aboulenc <sup>(4)</sup> ont effectué de nouveau l'hydrogénation catalytique (Ni, H) de l'hydroquinone. Mais ils ont singulièrement amélioré la méthode en opérant au sein d'un solvant neutre, sous une pression de 30 kg. Ils ont ainsi mis en évidence l'influence du solvant. Ainsi, en solution alcoolique, la réduction de l'hydroquinone se fait à  $130^{\circ}$ , en solution aqueuse elle s'opère dès  $115^{\circ}$ . En outre, ils ont fait varier la température dans de larges limites : de  $130^{\circ}$  à

---

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*, 508.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, 801.

<sup>(3)</sup> H. LEROUX, *Ann. Chim. Phys.*, 1910 [8] 4, 542. Notons en passant que c'est tout à fait accessoirement que l'auteur aborde ici l'hydrogénation de l'hydroquinone. Il n'entrait pas dans son sujet de s'y appesantir davantage.

<sup>(4)</sup> J.-B. SENDERENS et J. ABOULENC, *C. R.*, 1921, 173, 1365.

200°. Dans ces conditions, ils ont obtenu la même quinite, à savoir un mélange d'isomères *cis* et *trans*, exempt de produits accessoires, fondant vers 95° et distillant sans décomposition à 247°-248° sous 758 mm.

L'étude de cette quinite nous a montré qu'elle contient quelques impuretés. Ainsi, sur un échantillon préparé à 130°, on a prélevé une prise d'essai de 5 gr. Après pulvérisation dans un mortier d'agate, on a lavé soigneusement à l'éther anhydre, puis essoré. La perte de poids est de 0 g. 1525, soit 3 o/o environ. L'éther étant évaporé, il reste une petite quantité d'une matière huileuse jaunâtre et quelques gouttes d'eau que l'on caractérise nettement par le sulfate de cuivre anhydre.

Ayant eu la bonne fortune d'avoir entre les mains des quantités importantes de quinite préparées respectivement à 130°, 160°, 180° et 200° par le procédé Senderens-Aboulenc, nous y avons trouvé l'occasion que nous cherchions de mettre au point un procédé pratique de séparation.

En outre, nous pouvons contrôler ici, dans des conditions particulièrement favorables, si l'hydrogénation mise en œuvre présentait une certaine sélectivité ou non, d'autant plus que le solvant avait été soit l'eau, soit l'alcool et que la température d'hydrogénation avait varié dans de larges limites (130°-200°).

Enfin les résultats que nous présentons ci-après, permettent de préciser les conditions de préparation les plus avantageuses.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Section I. — Analyse du produit d'hydrogénation Senderens-Aboulenc.

Si la cristallisation fractionnée de la solution acétonique de quinite était aussi sélective que semble l'indiquer le mémoire

de Willstätter et Lessing, la séparation serait très facile à effectuer. Mais d'abord, la grande volatilité de l'acétone fait varier la concentration au cours de la cristallisation et des transvasements. De plus, la quinite qui se dépose alors adhère très fortement à toutes les parois, ce qui retarde d'autant la manipulation et prolonge l'évaporation. En outre, si, pour effectuer une séparation rapide, on essore à la trompe, non seulement on exalte l'évaporation, mais encore il se produit un abaissement de température grâce auquel une certaine quantité de quinite *cis*, jusque-là dissoute, se dépose et se mélange à l'isomère *trans* déjà séparé. Ce n'est qu'après plusieurs cristallisations répétées qu'on arrive à isoler de petites quantités d'isomères purs. Les rendements sont faibles.

Nous avons d'abord cherché à diminuer la volatilité du solvant. On y arrive assez bien en additionnant l'acétone d'alcool butylique (1 partie pour 10). On dissout à chaud 10 g. de quinite dans un mélange de 50 g. d'acétone et 5 g. d'alcool butylique. On transvase alors dans une fiole à cristallisation et amorce avec un cristal de quinite *trans*. Par frottement ou agitation, on provoque la précipitation de l'isomère *trans* qui, par suite de l'abaissement de température, se trouve à l'état de sursaturation. Mais il ne faut pas attendre trop longtemps pour séparer le dépôt, car l'isomère *cis*, même non saturant, est entraîné par l'autre, se dépose à son tour, et l'on obtient dès lors un mélange à point de fusion fortement abaissé.

Si on s'est arrêté à temps, on peut recueillir sur le filtre et du premier coup, 2 g. 5, soit 25 o/o, de quinite *trans* pure.

Le liquide, qui a abandonné l'excès de quinite *trans* est alors évaporé: Le résidu solide retient toujours de l'alcool butylique reconnaissable à son odeur. On l'en débarrasse par lavage à l'éther dans lequel la quinite est pratiquement insoluble. Mais cet éther, chargé d'alcool butylique, entraîne à son tour un peu de quinite, difficile à récupérer. Le mélange

solide ainsi isolé, très riche en quinite *cis*, est redissous dans la quantité d'acétone minimum nécessaire pour dissoudre ce qui reste de *trans*. Par refroidissement, la quinite *cis* ( $F = 102^{\circ}$ ) cristallise.

L'emploi d'alcool butylique est une complication évidente, car cet alcool est fortement adsorbé par la quinite, ce qui entraîne une certaine perte et exige un lavage à l'éther.

Revenant à l'utilisation de l'acétone seule, nous l'avons rendue tout à fait pratique de la façon suivante.

On commence par faire une solution assez concentrée (12 o/o environ) de quinite dans l'acétone ordinaire. Dans une fiole bien bouchée et refroidie, on amorce par un cristal de quinite *trans*, et provoque une cristallisation troublée. Elle se fait très rapidement. Mais il s'agit d'éviter l'essorage sous pression réduite, à cause de l'évaporation qui en résulterait, avec les inconvénients que nous avons dits. On sépare donc le précipité au moyen d'une petite essoreuse centrifuge à grande vitesse. Si l'on opère assez tôt, le précipité est constitué uniquement par de la quinite *trans* pure ( $F = 139^{\circ}$ ). Le liquide étant abandonné au repos, une nouvelle cristallisation s'amorce et on sépare une seconde portion qui contient presque tout le reste du *trans* et une certaine quantité de *cis*. Enfin, en chassant l'acétone par distillation, on recueille la quinite *cis* pure ( $F = 102^{\circ}$ ). La fraction intermédiaire peut évidemment être traitée de même à son tour.

Dans une opération portant sur 100 g. de quinite préparée à  $200^{\circ}$ , nous avons ainsi obtenu du premier jet 40 g. de quinite *trans*, 34 g. de quinite *cis* et 15 g. de mélange.

On remarquera qu'il y a un certain déficit. Il varie de 6 à 10 o/o et, opérant sur des quantités de cet ordre, nous n'avons jamais pu l'éviter. Si on tient compte des 3 o/o d'impuretés que nous avons signalées plus haut, il subsiste une perte finale d'environ 6 o/o, inhérente aux manipulations.

Quoi qu'il en soit, ce mode opératoire est de beaucoup le plus avantageux et il nous a permis d'isoler les isomères purs

en quantité suffisante pour l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques.

## Section II. — Propriétés des isomères purs.

### § 1. — Propriétés générales.

La quinite est un peu entraînable par la vapeur d'eau. (Baeyer avait déjà observé qu'on ne peut, sans perte, évaporer ses solutions aqueuses). A vrai dire, cette propriété reste assez faible pour rendre négligeable la perte signalée par Baeyer, quand on concentre une solution aqueuse sur bain-marie et on ne peut l'utiliser pour la purification de la quinite. On pouvait le prévoir *a priori*, vu la très grande solubilité de ce corps dans l'eau.

La quinite est *sublimable*, à température suffisamment élevée. Il semble bien que l'isomère *cis* se sublime plus vite que le *trans*. En tous cas, on obtient par cette voie des cristaux petits, mais très bien formés et doués des mêmes propriétés que ceux qu'on obtient par cristallisation au sein d'un liquide.

Notons en passant qu'à l'état liquide la quinite a une viscosité très élevée, comme d'ailleurs les glycols en général et qu'elle présente, à un haut degré, le phénomène de *surfusion*.

### § 2. — Chaleurs de combustion.

La détermination des chaleurs de combustion présente une grande importance. En effet la forme *labile* doit posséder une énergie interne plus grande que la forme *stable*.

Cette détermination est très délicate, les chaleurs de combustion des deux isomères devant être très rapprochées <sup>(1)</sup>.

---

(1) M. Enderlin a bien voulu faire pour nous ces déterminations avec la bombe calorimétrique du Collège de France. Nous le prions, ainsi que M. le professeur Dufraisse, de bien vouloir trouver ici l'expression de nos remerciements.

Voici le résultat des mesures :

| <i>Quinite trans :</i> | <i>Quinite cis :</i> |
|------------------------|----------------------|
| 7 233 cal/g.           | 7 246 cal/g.         |
| 7 228 »                | 7 250 »              |
| 7 235 »                |                      |
| 7 231 »                |                      |

*Moyennes :*

Quinite trans : 7 232.

Quinite cis : 7 248.

Les différences sont bien dans le sens attendu.

### § 3. — *Points de fusion.*

Dans son premier mémoire, Baeyer avait indiqué comme point de fusion de la *quinite trans*  $F = 143^{\circ}\text{--}145^{\circ}$  <sup>(1)</sup>; dans le second  $142^{\circ}\text{--}144^{\circ}$  <sup>(2)</sup>. Enfin dans le troisième <sup>(3)</sup> il dans  $F = 139^{\circ}$ . Nous avons vérifié ce dernier résultat :  $F = 139^{\circ}$  (fusion instantanée sur bloc Maquenne).

La *quinite trans* peut être caractérisée par sa *phényluréthane*, qui se prépare facilement par l'action de l'isocyanate de phényle. Elle est extrêmement peu soluble dans la plupart des solvants, même le benzène ou l'alcool à l'ébullition. Elle n'est guère soluble que dans l'acide acétique cristallisable bouillant, d'où elle précipite par refroidissement. Le point de fusion se fixe à  $262^{\circ}$  (bloc Maquenne).

#### *Analyse de la phényluréthane trans* (Kjeldahl).

Subst. : 0 g. 1358; ClH, N/10, 7,37 cm<sup>3</sup>; N o/o trouvé : 7,60, calculé pour C<sup>20</sup>H<sup>22</sup>O<sup>4</sup>N<sup>2</sup> : 7,91.

Pour la *quinite cis*, Baeyer donna d'abord  $F = 89^{\circ}\text{--}90^{\circ}$ . Il est probable qu'il avait d'abord en main une quinite impure,

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*, Ber., p. 1038.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, p. 1041.

<sup>(3)</sup> *Loc. cit. Ann. der Chem.*, p. 92.

ainsi qu'on le verra plus loin à propos du point de fusion des mélanges des deux isomères. Des échantillons purifiés avec soin, obtenus par des procédés très différents, nous ont donné constamment  $F = 102^{\circ}$  (fusion instantanée au bloc Maquenne).

La *phényluréthane cis* est déjà assez soluble dans l'alcool bouillant pour pouvoir être séparée par cette voie de la *phényluréthane trans*. Elle est très soluble dans l'acide acétique bouillant. Son point de fusion instantanée se fixe à  $188^{\circ}$  (bloc Maquenne).

*Analyse de la phényluréthane cis* (Kjeldahl).

Subst. : 0 g. 3170, ClH, N/10, 17,57 cm<sup>3</sup>, N 0/0, trouvé : 7,76 ; calculé pour C<sup>20</sup>H<sup>22</sup>O<sup>4</sup>N<sup>2</sup> : 7,91.

§ 4. — *Courbe des points de fusion des mélanges d'isomères cis et trans.*

Partant d'isomères purs, nous avons fait systématiquement des mélanges synthétiques, rendus homogènes par broyage au mortier d'agate. Toutes les températures comprises entre  $90^{\circ}$  et  $111^{\circ}$  ont été prises avec un thermomètre de précision au dixième de degré. Le point de fusion n'est net que pour les isomères purs et aussi pour le mélange fondant le plus bas. Pour les autres mélanges, au contraire, leur fusion n'est pas nette et s'étale sur un intervalle plus ou moins large suivant les régions. On a pris alors les points de fusion instantanée pour tous les mélanges.

Nous avons d'abord essayé d'utiliser pour cela le bain de mercure. Mais nous avons dû y renoncer à cause d'un curieux phénomène d'isomérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans* que nous détaillerons plus loin.

Pour une autre raison, nous n'avons pas pu utiliser le tube capillaire. C'est que, même après une première fusion, la grande viscosité du liquide l'empêche de se rassembler au fond du capillaire ; il reste parsemé de fines bulles d'air et il est impossible de percevoir nettement soit la fusion, soit

la solidification. Tous les points de fusion ont donc été pris au bloc Maquenne.

Le résultat des mesures est exprimé dans le tableau et dans la courbe ci-dessous. On a porté en ordonnées les températures et en abscisses les teneurs en *trans* o/o. Les points se rangent sur une courbe d'aspect bien inattendu et dont nous ne connaissions pas d'autre exemple.

Nous avons fait varier la teneur en *trans* de 10 en 10 o/o.

Une anomalie qui se présentait dans la région 40-50 o/o nous a obligé à multiplier les mélanges intermédiaires, ce qui nous a révélé l'existence d'un *point de rebroussement*, correspondant à un minimum fondant à 99°4 pour 46 o/o de *trans* et non pas 50 o/o comme on aurait pu s'y attendre *a priori*.

De même pour préciser l'allure de la courbe dans la région 0-10, nous avons fait un mélange à 5 o/o.

Un mélange à 60-64 o/o de *trans* fond à 102° comme l'isomère *cis* pur. Si l'on utilise un thermomètre au degré, on pourra ne pas trouver de différence appréciable dans toute la région 55-65 o/o.

Enfin un point de fusion 100°-102° pourra aussi bien convenir à la région 47-65 o/o qu'à toute autre région 0-40 o/o.

TABLEAU ET COURBE (1).

| Trans o/o | F      | Trans o/o | F      | Trans o/o | F      |
|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
|           | degrés |           | degrés |           | degrés |
| 0         | 102,2  | 44        | 99,7   | 70        | 102,7  |
| 5         | 101,6  | 45        | 99,6   | 80        | 110    |
| 10        | 100,7  | 46        | 99,4   | 85        | 117    |
| 20        | 100,5  | 47        | 99,8   | 90        | 124    |
| 30        | 100,3  | 48        | 100,4  | 95        | 131    |
| 40        | 99,9   | 50        | 101,2  | 100       | 139    |
| 42        | 99,8   | 60        | 101,9  |           |        |

(1) Cf. PALFRAY et ROTHSTEIN. *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 43 1122. Depuis notre publication à ce sujet, HÜCKEL (*Ann. der. Chem.*, 1930, 477, 124) a

Les mélanges commerciaux, simplement purifiés à l'éther sec, ont tous un point de fusion voisin de  $100^{\circ}$ . Pour les

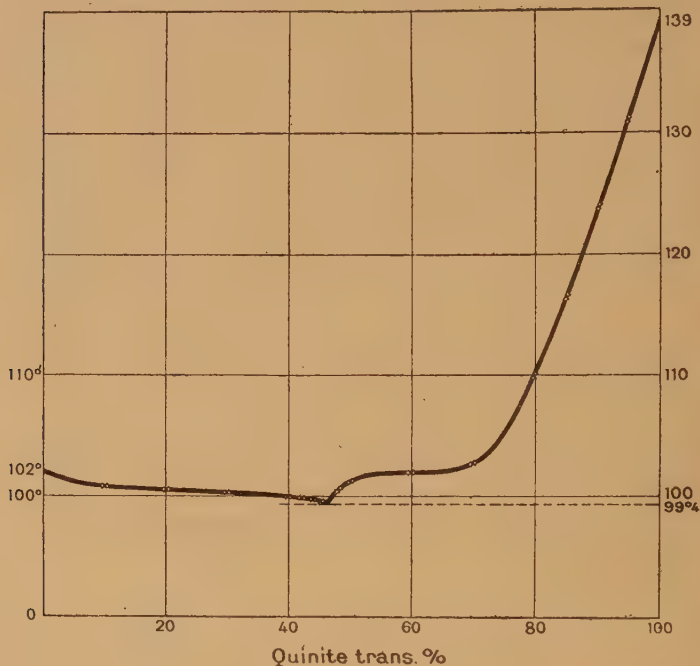


Fig. 3.

analyser, on fera une séparation sommaire à l'acétone comme nous l'avons dit plus haut, de façon à isoler une première portion riche en *trans*, une dernière riche en *cis* et une troisième intermédiaire. Les points de fusion de ces trois por-

construit une courbe analogue, relative aux mélanges d'isomères cyclohexyl-cyclohexanol *cis* et *trans*, où il n'a d'ailleurs pas fait apparaître la région où se trouverait le point de rebroussement. Il en déduit une réfutation d'une des conséquences les plus importantes de la théorie de Sachs. Cette théorie faisait prévoir 4 isomères du corps en question. On en connaissait 3, différenciés par leurs points de fusion et on attendait le quatrième. Or, le troisième n'a même pas d'indivisibilité distincte, puisque c'est un mélange *cis* + *trans*.

tions fournissent un moyen approché de détermination suffisant pour la pratique.

Pour les quatre échantillons proposés, nous avons trouvé les valeurs suivantes :

|                                          |         |     |
|------------------------------------------|---------|-----|
| Quinite préparée à 130°, teneur en trans | 48-50   | o/o |
| — — 160° — —                             | 50-52   | o/o |
| — — 180° — —                             | 51-52,5 | o/o |
| — — 200° — —                             | 53-55   | o/o |

On voit ainsi qu'on ne gagne que peu de chose à élever la température de préparation.

On peut regretter qu'il en soit ainsi et qu'on ne puisse disposer de circonstances d'hydrogénation assez sélectives pour produire à volonté l'un ou l'autre isomère, mais, des faits constatés, il résulte, au moins pour la préparation industrielle, une conséquence qui peut n'être pas sans intérêt. C'est qu'il est inutile d'opérer à haute température et de faire la dépense d'énergie que cela comporterait.

On déduit également de la courbe une interprétation des résultats obtenus par différents auteurs dans la préparation de la quinite par réduction catalytique de l'hydroquinone. Nous ne pensons pas que la quinite ainsi obtenue (même vers 130° et au-dessous) et fondant aux environs de 102°, ait jamais été de la quinite *cis* pure, mais bien un mélange contenant environ 50 o/o d'isomère *trans*.

### § 5. — *Isomérisation cis → trans.*

Nous avons noté plus haut qu'on ne pouvait utiliser le bain de mercure pour déterminer le point de fusion de la quinite *cis* et par conséquent des mélanges où il y a de la quinite *cis*.

Cela résulte d'une remarque accidentelle très inattendue. Un échantillon de quinite, fondant instantanément à 102° sur le bloc Maquenne, fut contrôlé sur le bain de mercure.

A 102°, les petites particules de quinite éprouvaient sur les

bords un commencement de fusion, mais cette fusion ne s'achevait pas, malgré l'ascension continue de la température. Bien plus, vers  $105^{\circ}$ - $108^{\circ}$  tout redevenait solide et ne fondait plus qu'à  $135^{\circ}$  environ, aussi bien sur le mercure que sur le bloc Maquenne.

Il paraissait évident que dans l'intervalle de température réalisé, soit  $100^{\circ}$ - $140^{\circ}$  environ, le mercure jouait, vis-à-vis de la quinite, le rôle de catalyseur d'isomérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans*.

On renferma alors en tube scellé, 1 g. de quinite avec un peu de mercure, le tube fut mis à l'étuve à l'huile et maintenu à  $145^{\circ}$  pendant 20 minutes. Un tube témoin, sans mercure, fut soumis au même chauffage. Après refroidissement et cristallisation troublée dans l'acétone, l'échantillon chauffé sans mercure fondait toujours à  $102^{\circ}$  (sur bloc Maquenne), l'autre à  $139^{\circ}$ . Donc dans ces conditions, l'isomérisation avait été totale.

Nous avons répété l'essai plusieurs fois, élevant la température jusqu'à  $180^{\circ}$ , la maintenant ainsi jusqu'à 2 heures : les résultats ont toujours été les mêmes.

A notre connaissance, cette curieuse propriété n'avait pas encore été signalée.

## § 6. — *Formes cristallines.*

L'étude des cristaux des isomères de la quinine nous a révélé des particularités intéressantes, spécialement dans le cas de la quinite *cis*.

Il s'agit du *polymorphisme* déjà constaté par Derx <sup>(1)</sup> à propos de la *pyrocatéchite cis*. Comme nous l'avons retrouvé dans le cas de la résorcite *cis* et de la *quinite cis*, il semble présenter un caractère de généralité utilisable dans l'attribution de la configuration *cis* ou *trans*. Nous devons donc revenir

---

(1) *Loc. cit.*

sur ce point lorsque nous aurons à discuter la structure stéréochimique des deux isomères.

Pour le moment, nous nous bornerons à une description sommaire des cristaux des deux isomères purs et de leurs phényluréthanes (<sup>1</sup>).

*Quinite trans.* — Les cristaux obtenus par sublimation ont la forme de baguettes plus ou moins aplaties, présentant une extinction oblique et une biréfringence de signe négatif. L'indice de réfraction de l'huile de cèdre ( $n = 1,517$ ) est intermédiaire entre les indices extrêmes des cristaux et voisin de l'indice médian  $n_m$ .

*Quinite cis.* — Les cristaux obtenus par évaporation d'une solution alcoolique ou par sublimation, se présentent sous la forme de longues aiguilles à extinction oblique entre nicols croisés, maclés suivant leur allongement. L'huile de cèdre a un indice ( $n = 1,517$ ) intermédiaire entre les indices extrêmes des cristaux. L'angle des axes optiques est très grand.

La quinite cis est *polymorphe*. Par solidification après fusion, on obtient deux espèces cristallines instables : l'une isotrope (cubique), l'autre uniaxe (quadratique), qui se transforment en quelques minutes en une troisième forme, c'est-à-dire en aiguilles tricliniques, identiques à celles qu'on obtient par évaporation.

*Phényluréthane de la quinine trans.* — Elle se présente à l'état de minces paillettes cristallines, en forme de parallélogrammes dont les côtés font entre eux des angles de  $66^\circ$  et  $114^\circ$  environ. Elles sont caractérisées au point de vue optique par l'angle de  $36^\circ$  que fait la direction d'extinction ( $n_p$ ) avec le grand côté et de  $30^\circ$  avec le petit côté du parallélogramme.

*Phényluréthane de la quinite cis.* — Cette phényluréthane donne, par cristallisation dans l'acide acétique, des

---

(<sup>1</sup>) Voir la note p. 23.

flocons qui se résolvent au microscope en baguettes cristallines très fines dont l'extinction est oblique. Fondue entre lamelles de verre, elle cristallise difficilement en sphérolithes dont un bon nombre présentent le phénomène de la croix noire entre nicols croisés, et alors, les fibres qui composent ces sphérolithes, présentent un allongement négatif.

### § 7. — *Solubilité.*

La quinine est pratiquement insoluble dans l'éther, sec, ce qui est en rapport avec la présence des deux oxhydrides.

Elle est peu soluble dans le benzène, le toluène, etc., plus soluble dans le chloroforme, la pyridine, les alcools méthylique, éthylique, butylique, etc., très soluble dans l'éther acétique, l'éther acétylacétique, surtout dans l'acétone et un grand nombre de ses homologues. Elle est très soluble dans l'eau chaude et même froide, comme les polyols en général.

*Solubilité dans l'eau.* — Nous avons essayé de trouver la limite de solubilité dans l'eau. Nous espérons y arriver en saturant à chaud un certain poids d'eau, laissant refroidir jusqu'à précipitation et dosant la quinone restée dissoute. Pratiquement la sursaturation empêche d'obtenir un équilibre défini. Par ailleurs, à la température d'ébullition, l'eau dissout des quantités croissantes de quinone et forme comme le saccharose, un sirop qui va s'épaississant, sans paraître, jamais saturé.

*Solubilité dans l'acétone.* — C'est là une donnée fort importante en vue de l'extraction. Pour déterminer la solubilité à la température ordinaire, nous avons utilisé l'acétone pure (acétone bisulfite Poulenc) préalablement agitée pendant 6 heures avec du carbonate de potassium anhydre.

A 25 cm<sup>3</sup> de cette acétone, on ajoute 10 g. (c'est-à-dire un grand excès) de quinone respectivement *cis* ou *trans*.

On agite pendant 6 heures à la machine à secousses. Puis

on prélève 1 cm<sup>3</sup> de chaque échantillon, évapore et pèse le résidu.

Dans une autre expérience, on a maintenu l'agitation pendant 10 heures.

Voici les résultats :

| Durée d'agitation | Température de prélèvement | Quantité dans 1 cm <sup>3</sup> |           | S acétone              |                        |
|-------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------|------------------------|------------------------|
|                   |                            | cis                             | trans     | cis                    | trans                  |
| 6 heures          | degrés 16                  | g. 0,0561                       | g. 0,0191 | S <sup>16</sup> = 5,61 | S <sup>16</sup> = 1,91 |
| 10 heures         | 14                         | 0,0556                          | 0,0186    | S <sup>14</sup> = 5,56 | S <sup>14</sup> = 1,86 |

Variation par degré :  $\frac{\Delta S}{\Delta t} = 0,025$  dans les deux cas.

Rapport des solubilités :

$$\frac{S^{14}(\text{cis})}{S^{14}(\text{trans})} = 2,989 \quad \frac{S^{16}(\text{cis})}{S^{16}(\text{trans})} = 2,937.$$

Comme on le voit, le rapport des solubilités *cis/trans* varie en raison inverse de la température, quoique faible, le sens de la variation montre qu'il y a intérêt, pour la séparation des isomères, à travailler à basse température.

Mais l'acétone pure, ne pouvant être utilisée qu'exceptionnellement, nous avons refait les mêmes déterminations à partir de l'acétone purifiée ordinaire du commerce.

Les résultats obtenus sont les suivants :

| Durée d'agitation | Température du prélèvement | Quantité dans 1 cm <sup>3</sup> |           | S acétone                |                          |
|-------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|
|                   |                            | cis                             | trans     | cis                      | trans                    |
| 2 heures          | degrés 17,5                | g. 0,0591                       | g. 0,0276 | S <sup>17,5</sup> = 5,91 | S <sup>17,5</sup> = 2,76 |
| 2 heures          | 12                         | 0,0510                          | 0,0255    | S <sup>12</sup> = 5,10   | S <sup>12</sup> = 2,55   |

*Variation par degré :*

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} (\text{cis}) = 0,147 \qquad \frac{\Delta S}{\Delta t} (\text{trans}) = 0,038$$

*Rapport des solubilités :*

$$\frac{S^{17,5}(\text{cis})}{S^{17,5}(\text{trans})} = 2,14 \qquad \frac{S^{12}(\text{cis})}{S^{12}(\text{trans})} = 2,00.$$

### CONCLUSION

De tous les faits qui précèdent, découle la réponse aux questions que nous nous posions au début à propos de l'hydrogénation du diphénol 1.4 par la méthode Senderens-Aboulenc.

1° Nous réalisons un procédé pratique de séparation des isomères purs.

2° Ici encore on se trouve en présence d'un mélange en parties sensiblement égales des isomères *cis* et *trans*. L'hydrogénation par ce procédé se fait à peu près indifféremment dans les deux directions.

3° L'influence du solvant est négligeable.

4° L'influence de la température est peu importante au point de vue de la composition du mélange obtenu. Les échantillons préparés respectivement à 130°, 160°, 180° et 200° offrent, à peu de chose près, la même proportion des deux isomères. Tout au plus peut-on constater que la teneur varie entre 50 et 54 o/o, quand on passe de 130° à 180° (V. p. 37).

Le faible avantage réalisé ne compense pas l'énergie supplémentaire dépensée pour l'élévation de température. Le vrai bénéfice se trouve sans doute dans l'économie de temps d'hydrogénation.

Nous devons à l'obligeance de MM. Senderens et Aboulenc la courbe représentative d'une opération faite sur l'hydroquinone. Nous l'insérons ici à titre d'exemple.

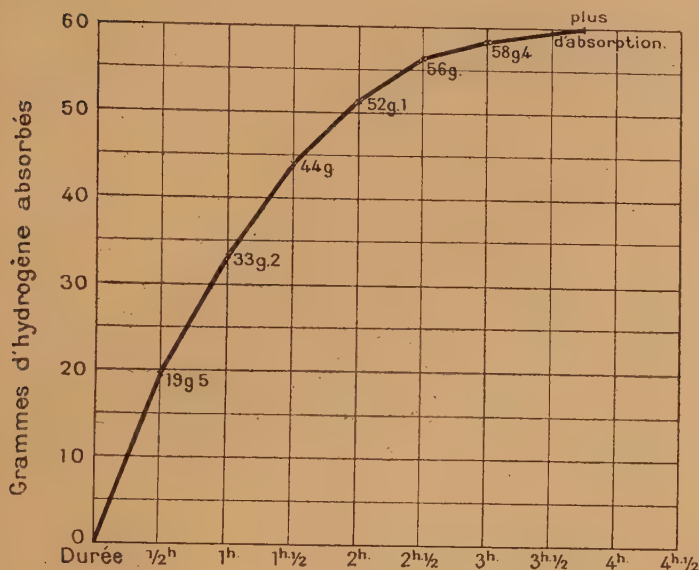


Fig. 4.

\*  
..

Nous croyons utile d'ajouter ici quelques observations relatives à une méthode qui a été utilisée dans quelques cas particuliers pour la séparation d'isomères cis + trans.

Par distillation fractionnée. Mlle Van Risseghem <sup>(1)</sup> a réussi à séparer les deux isomères du méthyl-3-pentène-3.

Isomère cis :  $E_{760} = 65^01-65^07$  ;  $d_4^{15} = 0,7220$

Isomère trans :  $E_{760} = 69^09-70^02$  ;  $d_4^{15} = 0,7022$ .

Mais il faut d'innombrables tours de distillation, la perte de matière est considérable. Du reste, la méthode suppose une différence de quelques degrés entre les points d'ébullition.

<sup>(1)</sup> Mlle VAN RISSEGHEM, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1922, 31, 221.

Or, dans le cas des cyclohexanediols, il convient de remarquer que par distillation des mélanges nous avons observé les résultats suivants :

1° *Pyrocatéchite*. — Pour l'*isomère cis* pur, nous avons trouvé :

$$E_{13} = 116.$$

Pour l'*isomère trans* pur :

$$E_{13} = 117.$$

Dans le cas de *pyrocatéchite industrielle*, les premières gouttes aussi bien que les dernières, recueillies séparément et solidifiées, ont le même point de fusion, ce qui exclut l'idée d'une séparation quelconque par distillation.

2° *Résorcite*. — Ce que nous avons distillé ici, c'est le *mélange industriel purifié*. Tout passe sous 1 degré :

$$E_{15} = 142^{\circ}5-143^{\circ}5.$$

Il n'y a pas de différence de composition appréciable entre les premières et les dernières gouttes.

3° *Quinite*. — Le mélange industriel passe sous 1/2 degré.

$$E_{14} = 143^{\circ}0-143^{\circ}5$$

La séparation par distillation fractionnée était donc inapplicable.

---

## CHAPITRE II

### ÉTHERS-SELS D'ACIDES ORGANIQUES

Les éthers-sels correspondant aux deux cyclohexanediols 1.2 sont connus depuis longtemps (Brunel) <sup>(1)</sup>.

Ceux des cyclohexanediols 1.3 n'avaient pas encore été préparés. Depuis notre première publication sur ce sujet <sup>(2)</sup>, Lindemann et Baumann <sup>(3)</sup> ont pu, par acétylation directe, obtenir comme nous, le mélange liquide des deux acétates cis et trans. En outre, à partir d'un dibromo fondant à 1°, qu'ils appellent trans, ils ont obtenu un acétate liquide qu'ils qualifient par cela même de trans. Enfin, ils ont préparé les deux benzoates identiques à ceux que nous avons publiés. A propos des acétates de Lindemann et Baumann, il convient de remarquer que le *dibromo* de départ : F = 1°, qu'ils appellent trans est le liquide qui reste après enlèvement — incomplet sans doute — des deux dibromo, fondant à 112° et 48° (V. p. 101). La structure de l'acétate qui en résulte ne saurait passer pour démontrée.

Enfin, en ce qui concerne le cyclohexanediol 1.4, Baeyer <sup>(4)</sup> avait déjà obtenu et isolé les deux acétates isomères. Pour nous, à partir des cyclohexanediols 1.4 *cis* et *trans* purs, nous avons entrepris l'étude systématique de la préparation

---

<sup>(1)</sup> BRUNEL, *Ann. Chim.*, 1905 [8], 6, 248.

<sup>(2)</sup> *Loc. cit.* (*Bull.*, 1929, 45, 663). Cf. L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *C. R.*, 1929, 189, 188.

<sup>(3)</sup> H. LINDEMANN et H. BAUMANN, *Ann. der Chem.*, 1929, 477, 78.

<sup>(4)</sup> BAEYER, *loc. cit.*

et des propriétés d'un grand nombre d'éthers-sels non encore décrits.

D'abord, nous avons remarqué que, dans cette préparation, il se manifestait un phénomène remarquable d'isomérisation :

cis  $\rightarrow$  trans

En outre, toutes les fois que les éthers-sels sont obtenus à l'état solide, on observe une dépendance étroite et toujours dans le même sens, entre certaines de leurs propriétés physiques : point de fusion, solubilité, etc., et celles de l'isomère d'où ils dérivent.

Cela nous amenait déjà à comparer, les éthers-sels homologues des trois séries.

Ce n'est pas tout. Une autre raison, très importante, nous incitait à comparer les divers composés, et spécialement les éthers-sels dérivant des trois cyclohexanediols : c'est la question de la *structure stéréochimique*.

En effet, les cyclohexanediols 1.4 présentent un plan de symétrie, et ceci est général pour tous les dérivés disubstitués

1.4

On se rappelle que Baeyer s'était fondé uniquement sur les *points de fusion* pour l'attribution des dénominations *cis* et *trans*, sans prétendre en donner aucune justification.

Au contraire, le cyclohexanediol 1.3 *trans*, possède deux carbones asymétriques, il est donc théoriquement dédoublable en ses deux antipodes optiques et ce dédoublement apporterait la certitude dans l'attribution de la configuration *trans*. Jusqu'à présent nous n'avons pas encore réussi à l'effectuer.

Pour le cyclohexanediol 1.2, il n'y a plus aucune incertitude. La question a été résolue, puisque Derx (*loc. cit.*) a séparé l'isomère *trans* en ses antipodes optiques.

Cela étant, à défaut d'une preuve décisive pour le cyclohexanediol 1.3, ne pourrait-on pas grouper, dans les trois séries, les propriétés physiques des trois diols et de leurs

dérivés : densité, indice de réfraction, solubilité, réfraction moléculaire, propriétés cristallines, comme aussi la stabilité vis-à-vis des agents chimiques et en tirer des conclusions, sinon formelles, du moins hautement probables ?

L'objet de ce chapitre sera donc l'étude de l'éthérification des 3 diols, ce qui nous fera connaître : 1<sup>o</sup> la manière dont se comportent les diols vis-à-vis des acides organiques et de leurs dérivés : anhydrides et chlorures d'acides ; 2<sup>o</sup> les éthers-sels eux-mêmes dont nous aurons à utiliser plus loin les propriétés.

Art. I. — ETHERS-SELS DU CYCLOHEXANEDIOL 1.2  
(PYROCATÉCHITE)

Brunel <sup>(1)</sup> avait préparé les dérivés diacétylés et dibenzoylés à partir des deux isomères *cis* et *trans* de la pyrocatechite. Il admettait d'emblée que le diéther avait la même structure que le diol de départ.

Il nous a paru que cette assertion méritait d'être contrôlée. En effet, dans l'éthérification de l'isomère 1.4 <sup>(2)</sup>, nous avons constaté l'importance et la généralité du phénomène d'isomérisation dans le sens.

*cis* → *trans*.

Cette propriété était-elle commune à tous les *diols cis*, ou bien faisait-elle défaut dans le cas du diol 1.2 *cis* ?

Aussi bien, l'étude des chaleurs de combustion avait démontré que les deux formes avaient à peu près la même stabilité, puisque Verkade avait trouvé :

Q *cis* = 841,6 cal.      Q *trans* = 842,6 cal.

L'isomérisation serait-elle ici nulle ou *trans* → *cis* ?

Nous avons donc préparé quelques éthers-sels 1.2 en faisant varier les divers facteurs qui entrent en jeu.

---

<sup>(1)</sup> BRUNEL, *loc. cit.*

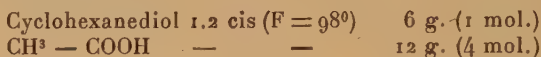
<sup>(2)</sup> L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *Bull.*, 1929, 45, 855.

§ 1. — *Dérivés acétylés.*

L'acétylation a été réalisée par divers procédés.

\*  
\* \*

Tout d'abord, nous avons fait agir l'acide acétique seul de la façon suivante :



On chauffe pendant quelques heures sur bain-marie.

Après traitement ordinaire, on isole un liquide qui est le diacétate.

*Constantes :*

$$E_{13} = 118^0; d_4^{19,5} = 1,0836; n_D^{19,5} = 1,4429;$$

$$R_D \text{ trouvé } 48,93; \text{ calculé pour } C^{10}H^{16}O^{<2}O \text{ } 49,49.$$

Pour contrôler sa structure, nous le saponifions par KOH alcoolique sur bain-marie. On retrouve intégralement le diol fondant à 98°. Par analogie avec ce qui se passe dans le cas de la quinite cis et conformément à la courbe p. 13, on peut se demander si ce point de fusion est celui du diol cis pur ou celui d'un mélange à 97 o/o de trans. Mais un mélange de ce produit avec le diol 1.2 trans qui fond à 104°, provoque un fort abaissement du point de fusion. Au contraire, avec le diol de départ, pas d'abaissement. Donc, ce produit fondant à 98° est bien le cyclohexanediol 1.2 cis, identique à celui d'où nous sommes parti. Il n'y a pas eu d'isomérisation cis → trans.

\*  
\* \*

Nous avons ensuite fait l'éthérification par CH<sup>3</sup> — COCl en présence de pyridine, et toujours en partant du diol cis. Le

mélange ayant été fait à froid on finit la réaction sur bain-marie. Après traitement ordinaire, on isole par distillation un liquide :

$$E_{15} = 120^{\circ};$$

Le rendement est quantitatif.

On identifie l'acétate. Par saponification, on retrouve le diol *cis* de départ.

Il en est de même à partir du diol *trans*, ainsi qu'on le verra ci-dessous.

Donc pas d'isomérisation  $cis \rightleftharpoons trans$  dans l'éthérification du diol 1.2.

## § 2. — Dérivés benzoylés.

La benzylation a été effectuée au moyen du chlorure de benzoyle, *avec* ou *sans* pyridine. Les résultats ont été les mêmes dans les deux cas.

1° A partir du diol 1.2 *cis* : fondant à  $98^{\circ}$ , on obtient un dibenzoate qui fond à  $63^{\circ}5$  c'est le *dibenzoate cis* pur.

2° A partir du diol 1.2 *trans* fusible à  $104^{\circ}$ , on a obtenu le dibenzoate qui fond à  $92^{\circ}$ , c'est le *dibenzoate trans* pur.

Ici encore le dibenzoate  $F = 63^{\circ}5$  pourrait être un mélange riche en *trans*. L'indétermination est facile à lever. Un mélange de nos deux corps dans la proportion d'environ 50 o/o fond vers  $48^{\circ}$ . Si le corps  $F = 63^{\circ}5$  était déjà riche en *trans* le point de fusion serait relevé entre  $63^{\circ}5$  et  $92^{\circ}$ .

Donc ici encore il n'y a pas eu d'isomérisation  $cis \rightleftharpoons trans$ .

\*  
\* \*

Nous étions déjà arrivé à ces conclusions lorsque nous avons eu connaissance de travaux publiés par Verkade <sup>(1)</sup> d'une part, par v. Auwers et Dersch <sup>(2)</sup> d'autre part, qui,

(1) VERKADE, *Ann. der. Chem.* 1930, 477, 279 88 et 289-97.

(2) v. AUWERS et DERSCH, *J. prakt. Chem.* 1930 [2] 124, 209.

effectuant l'acétylation des cyclohexanediols 1.2 par des méthodes légèrement différentes trouvent également qu'il n'y a pas d'isomérisation.

Verkade utilise l'anhydride acétique, en présence d'un peu de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, comme catalyseur. Par saponification de l'acétate, il revient au diol initial et conclut qu'il n'y a pas eu d'isomérisation, ou alors, il faudrait, dit-il, que la saponification ait produit une isomérisation exactement inverse. Mais cette hypothèse est tout à fait contraire à tout ce que nous-même avons observé jusqu'à maintenant dans le cas des nombreux éthers-sels solides que nous avons saponifiés.

L'étude des benzoates conduit Verkade aux mêmes conclusions.

Auwers et Dersch, de leur côté montrent que l'acétylation à froid du cyclohexanol 1.2 par  $\text{CH}^3\text{COCl}$  en l'absence de pyridine, ne produit pas l'isomérisation.

Nous avons tenu à répéter ces essais dans les mêmes conditions que Verkade et Auwers et Dersch.

Nous avons retrouvé les mêmes résultats et nous pouvons conclure en disant que l'éthérification par l'acide acétique, l'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle, de même que par le chlorure de benzoyle, à froid, à chaud, avec ou sans pyridine, ne produit pas l'isomérisation dans le cas des cyclohexanediols 1.2.

### § 3. — *Ethers cinnamiques.*

Nous avons traité la pyrocatéchite par le chlorure de cinnamoyle, dans les conditions ordinaires.

A partir de 3 g. de *pyrocatéchite cis* et 8 g. (grand excès) de chlorure de cinnamoyle, en solution chloroformique et en présence de pyridine, on a isolé, après traitement ordinaire, un liquide qui ne présentait aucune tendance à la cristallisation. On l'a alors soumis à la distillation. Sans aucune variation de température, la portion principale a passé à  $143^\circ$  sous 15 mm.

Distillé une seconde fois, le liquide a passé à  $141^{\circ}$  sous 13 mm. On a recueilli finalement 5 g. de produit pur. L'état liquide nous paraissant anormal, nous avons déterminé la réfraction moléculaire. Il y a, par rapport à la valeur théorique, une exaltation notable, mais en fait l'exaltation spécifique  $E\Sigma_D = 1,86$  est en rapport avec la présence des *deux groupes de cinq doubles liaisons conjuguées*.

De même les résultats de l'analyse concordent très bien avec les valeurs théoriques.

Pour être sûr que la réaction était bien complète, nous avons refait un essai dans les mêmes conditions, mais en terminant par chauffage sur bain-marie. Les résultats ont été identiquement les mêmes.

Enfin, pour obtenir une dernière confirmation, nous avons distillé une dizaine de grammes de *cinnamate de quinite trans* fondant à  $189^{\circ}$  (Voir ci-dessous) déjà identifié par l'analyse. Il a, lui aussi, distillé, avec un palier très net, à  $138^{\circ}$ - $140^{\circ}$  sous 12 mm. presque tout passant à  $138^{\circ}$ .

Notre liquide est donc bien du *cinnamate de pyrocatechite*.

#### Constantes :

$E_{13} = 143^{\circ}$  ;  $E_{13} = 141^{\circ}$  ;  $E_{11} = 138^{\circ}$  (corr.) ;  
 $d_4^{19,5} = 1,0648$  ;  $n_D^9 = 1,5528$  ; d'où :  $n_D^{19,5} = 1,5526$  ;  
 d'où :  $R_D$  trouvé : 112,98 ; calculé : 106,004.  
 $ER_D = 7$  ;  $E\Sigma_D = 1,86$ .

#### Analyse :

Subst. 0 g. 1850 ;  $CO_2$ , 0 g. 5161 ;  $H_2O$ , 0 g. 1116 ; trouvé : C 0/0, 76,10 ; H 0/0, 6,70 ; calculé pour  $C^{24}H^{24}O^4$  : C 0/0, 76,56 ; H 0/0, 6,38.

..

Le *cinnamate trans* a été préparé de la même façon à partir de la pyrocatechite trans.

Celui-là est solide et fond à  $90^{\circ}$ - $91^{\circ}$ .

### Analyse :

Subst. : 0 g. 1469 ;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 4115 ;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0877 ; trouvé : C 0/o, 76,38 ; H 0/o, 6,63 ; calculé pour C 0/o, 76,56 ; H 0/o, 6,38.

## Art. II. — Éthers-sels du cyclohexanediol 1.3 (RÉSORCITE).

Ces éthers-sels n'avaient pas encore été préparés. Etant donné que l'isomérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans*, par les acides organiques ou leurs dérivés, est la règle dans le cas du diol 1.4 et au contraire ne se manifeste pas avec le diol 1,2, il était intéressant de voir ce qui se passerait avec le cyclohexanediol 1.3.

En outre, si, pour un éther donné, on pouvait séparer deux isomères, on aurait le moyen de passer par saponification aux deux diols 1.3 *cis* et *trans*.

Les premiers termes sont tous liquides. Nous avons dû, en conséquence, essayer des acides de plus en plus lourds. Les benzoates sont solides et c'est eux qui nous ont permis d'isoler les deux résorcites *cis* et *trans*.

La préparation a été faite à la manière ordinaire, par le chlorure d'acide en présence de pyridine. Elle n'offre rien de particulier et nous n'y insisterons pas davantage.

Bien que n'ayant pas assez des résorcites *cis* et *trans* pures pour la préparation des éthers-sels, nous avons cependant fait un essai d'acétylation de la résorcite *trans* et de benzylation de la résorcite *cis*. Les autres essais ont été faits avec le mélange industriel. Nous sommes parti de 2 g. de diol *trans* que nous avons traités par  $\text{CH}_3\text{COCl}$  en excès, en présence de pyridine. L'acétate a été isolé par distillation  $E_{15} = 130^{\circ}$ - $132^{\circ}$ .

Il s'agissait de savoir s'il s'était formé avec ou sans isomérisation. Pour le contrôler, nous l'avons saponifié. Nous

avons retrouvé la résorcite trans fondant à  $115^{\circ}$ , identifiée par fusion mélangée. Donc, l'acétylation ne provoque pas l'isomérisation trans  $\rightarrow$  cis.

### § 1<sup>er</sup>. — Diéthanoate.

C'est un liquide incolore, d'odeur peu caractéristique, de saveur fortement brûlante (non amère).

Même à  $-18^{\circ}$ , ce liquide n'a manifesté aucune tendance à la solidification.

#### Constantes :

$$E_{15} = 130^{05} - 131^{05} \text{ (corr.)};$$

$$d_4^{25,5} = 1,0790; n_D^{25,5} = 1,4494;$$

$$\text{d'où : } R_D \text{ trouvé : } 49,49; \text{ calculé pour } C^{10}H^{16}O^{<2} : 49,67.$$

#### Analyse :

Subst. 0 g. 1274;  $CO_2$ , 0 g. 2797;  $H_2O$ , 0 g. 0942; trouvé : C 0/0, 59,87; H 0/0, 8,21; calculé pour  $C^{10}H^{16}O^4$  : C 0/0, 60,00; H 0/0, 8,00.

On a également préparé à partir du diol 1.3 *trans* un diéthanoate qui a servi à démontrer que l'acétylation ne détermine pas d'isomérisation trans  $\rightarrow$  cis. En effet, par saponification on est revenu au diol de départ.

Nous avons trop peu de résorcite cis pour faire le même essai. Nous nous sommes borné à le faire avec le chlorure de benzoyle qui donne un dérivé solide facile à identifier. Ce dernier provoque, comme on le verra plus loin, l'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans. *A fortiori*, peut-on présumer que le chlorure d'acétyle le provoque également.

### § 2. — Dipropanoate.

Liquide incolore, d'odeur fruitée, de saveur légèrement brûlante et nuancée d'amertume.

Aucune tendance à la cristallisation.

*Constantes :*

$$E_{18} = 154^0; d_4^{26,5} = 1,0355; n_D^{26,5} = 1,4478;$$

d'où :  $R_D$  trouvé : 58,90 ; calculé pour  $C^{12}H^{20}O^{<2}O^{>2}$  : 58,90.

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1304 ;  $CO_2$ , 0 g. 3012 ;  $H_2O$ , 0 g. 1044 ; trouvé : C 0/o, 63,00 ; H 0/o, 8,70 ; calculé pour  $C^{12}H^{20}O^4$  : C 0/o, 63,15 ; H 0/o, 8,77.

§ 3. — *Divalérianate.*

(On est parti du chlorure d'isovaléryle ordinaire).

Liquide incolore, odeur désagréable, saveur fade, un peu brûlante.

*Constantes :*

$$E_{18} = 159^0-160^0; d_4^{27} = 0,9806; n_D^{27} = 1,4458;$$

d'où :  $R_D$  trouvé : 77,19 ; calculé pour  $C^{16}H^{28}O^{<2}O^{>2}$  : 77,20.

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1254 ;  $CO_2$ , 0 g. 3103 ;  $H_2O$ , 0 g. 1109 ; trouvé : C 0/o, 67,50 ; H 0/o, 9,83 ; calculé pour  $C^{16}H^{28}O^4$  : C 0/o, 67,60 ; H 0/o, 9,86.

§ 4. — *Diphényléthanoate.*

Liquide huileux, jaune d'or. Odeur faible rappelant la rose. Saveur amère.

Dix-huit mois après la préparation, on s'aperçoit qu'il s'est formé des cristaux au sein du liquide visqueux. Par lavage à l'éther de pétrole, on isole des cristaux bien blancs qui fondent à  $62^05-63^05$ . Par cristallisation dans l'alcool, le point de fusion s'élève à  $65^0$ . On redissout une seconde fois

dans une plus grande quantité d'alcool, dans la pensée qu'il pourrait se produire un fractionnement. Mais les queues ont le même point de fusion que la portion principale, c'est-à-dire  $65^{\circ}$ . Très belles aiguilles, sans aucune saveur.

Le liquide résiduel ne se solidifie plus, même au sein d'un mélange réfrigérant.

Nous pensons que la partie solide représente l'isomère *trans*, et la partie liquide l'isomère *cis*.

### Constantes.

#### Isomère liquide :

$$E_1 = 215^{\circ} - 217^{\circ};$$

$$d_4^{24} = 1,1235; n_D^{24} = 1,5390;$$

$$\text{d'où : } R_D \text{ trouvé : } 98,72; \text{ calculé : } 97,80.$$

L'écart entre la valeur calculée et la valeur trouvée peut paraître un peu élevé puisque l'on a :

$$ER_D = + 0,92 \quad \text{et} \quad E\Sigma_D = + 0,26.$$

Mais il faut remarquer l'accumulation des doubles liaisons conjuguées, qui est en rapport avec cette exaltation.

D'ailleurs, l'analyse est tout à fait satisfaisante.

#### Analyse :

Subst. : 0 g. 1263 ;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 3466 ;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0788 ; trouvé : C 0/o, 74,85 ; H 0/o, 6,93 ; calculé pour  $\text{C}^{22}\text{H}^{24}\text{O}^4$  : C 0/o, 75,00 ; H 0/o, 6,81.

#### Isomère solide :

Subst. : 0 g. 1525 ;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 4213 ;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0935 ; trouvé : C 0/o, 75,34 ; H 0/o, 6,81.

### § 5. — Dioxalate mixte éthylique.

Préparé à partir du chlorure d'éthoxalyle<sup>(1)</sup>.

(<sup>1</sup>) Pour la préparation de ce chlorure d'éthoxalyle, voir le mémoire de E. FOURNEAU et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 859.

Liquide visqueux, légèrement coloré en jaune. Odeur désagréable, saveur faiblement amère.

*Constantes :*

$E_2 = 187^0$ ;  $E_3 = 190^0$ - $191^0$ ;  $d_4^{23} = 1,1988$ ;

$n_D^{23,5} = 1,4602$ , d'où :  $n_D^{23} = 1,46045$ ;

d'où :  $R_D$  trouvé :  $72,25$ ; calculé pour  $C^{14}H^{20}O <^4 O^4$  :  $71,27$ .

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1560;  $CO_2$ , 0 g. 3049;  $H_2O$ , 0 g. 0920; trouvé : C o/o, 53,29; H o/o, 6,55; calculé pour  $C^{14}H^{20}O^8$  : C o/o, 53,16; H o/o, 6,35.

§ 6. — *Dibenzoate.*

La préparation du dibenzoate fut d'abord faite à partir de la résorcite brute. La cristallisation s'étant montrée assez pénible, on a alors distillé la résorcite de façon à la débarrasser d'une petite portion de produits de tête passant à  $133^0$ - $139^0$  sous 14 mm. On n'a retenu que la portion  $E_{15} = 144^0$ .

La réaction, opérée dans les conditions déjà décrites, se fait normalement. Après traitement ordinaire, le produit se prend en masse dès qu'on chasse le solvant. Il se dissout très facilement dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, une première portion se sépare immédiatement. Ces cristaux fondent à  $119^0$ . Par recristallisation, le point de fusion se fixe à  $123^0$ 5 (fusion instantanée au bloc Maquenne).

Par concentration de la liqueur résiduelle, on obtient des cristaux très bien formés, mais dont le point de fusion ne paraît pas fixe. Ce n'est que par un nombre très élevé de cristallisations successives qu'on obtient enfin des cristaux à point de fusion fixe fondant à  $65^0$ 5. C'est une difficulté analogue à celle que l'on avait rencontrée dans la séparation des isomères de la quinite. On en trouvera l'explication dans l'étude des points de fusion des mélanges synthétiques.

Rappelons qu'il y a toujours un résidu huileux qui ne cristallise pas. On verra plus loin que c'est un monobenzoate.

*Constantes relatives au benzoate  $F = 123^{\circ}5$ .*

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1528 ;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 4135 ;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0895 ; trouvé : C 0/o, 73,80 ; H 0/o, 6,50 ; calculé pour  $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^4$  : C 0/o, 74,07 ; H 0/o, 6,17.

*Indice de saponification :*

Subst. : 0 gr. 5803 ; KOH N/1 trouvé : 9,82, calculé : 9,75 ; d'où M trouvé : 321,9, calculé : 324.

*Constantes relatives au benzoate.  $F = 65^{\circ}5$ .*

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1533 ;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 4186 ;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0850 ; trouvé : C 0/o, 74,47 ; H 0/o, 6,16 ; calculé pour  $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^4$  : C 0/o, 74,07 ; H 0/o, 6,17.

L'action du chlorure de benzoyle sur la résorcite cis s'est montrée isomérisante comme dans le cas de la quinite. Cela étant, nous concluons que l'hydrogénation catalytique du diphénol 1.3 conduit à un mélange d'isomères cis et trans en proportion d'environ 50 0/o (v. p. 21).

*Courbe des points de fusion des mélanges de benzoates  
cis et trans.*

On a procédé exactement comme pour la quinite. La courbe obtenue a une allure tout à fait analogue. La portion remontante est beaucoup plus verticale à cause de la plus grande différence ( $57^{\circ}$  au lieu de  $37^{\circ}$ ).

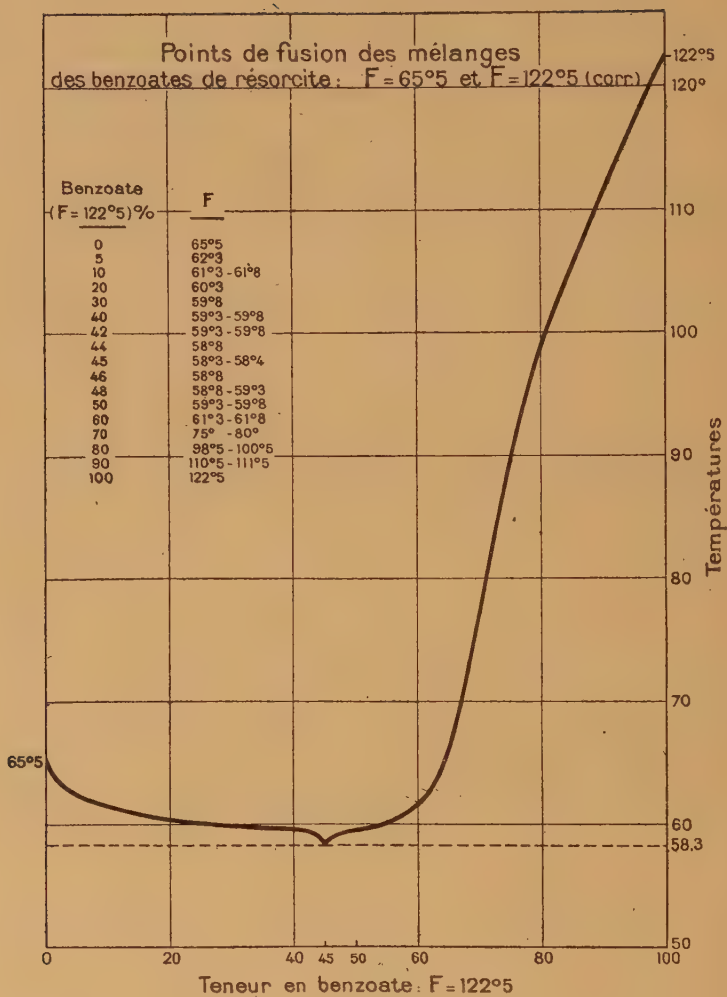


Fig. 5.

| Benzoate (122°5) | F         | Benzoate 122°5 | F           |
|------------------|-----------|----------------|-------------|
| 0/0              | degrés    | 0/0            | degrés      |
| 0                | 65,5      | 46             | 58,8        |
| 5                | 62,3      | 48             | 58,8-59,3   |
| 10               | 61,3-61,8 | 50             | 59,3-59,8   |
| 20               | 60,3      | 60             | 61,3-61,8   |
| 30               | 59,8      | 70             | 75-80       |
| 40               | 59,3-59,8 | 80             | 98,5-100,5  |
| 42               | 59,3-59,8 | 90             | 110,5-111,5 |
| 44               | 58,8      | 100            | 122,5       |
| 45               | 58,3-58,4 |                |             |

\*  
\*\*

*Solubilité.* — On a mesuré la solubilité des isomères dans l'alcool éthylique à 95°, qui s'est montré le solvant le plus pratique. Les mesures ont été faites à la température de 16°5. Elles ont porté sur des prises d'essai de 5 cm<sup>3</sup>.

| Benzoate dissous dans 5 cc. |                   | Solubilité à 16°5          |                            |
|-----------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| F = 65°5 (cis)              | F = 122°5 (trans) | cis                        | trans                      |
| 0 g. 3166                   | 0 g. 0258         | S <sup>16,5</sup> = 6,3320 | S <sup>16,5</sup> = 0,5160 |

*Rapport des solubilités :*

$$\frac{S(\text{cis})}{S(\text{trans})} = 12,27.$$

### § 7. — Monobenzoate.

Ainsi que nous le dirons plus loin, nous n'avons jamais pu obtenir le *monobenzoate de quinite*, bien que nous l'ayons essayé par diverses voies. Nous pensions qu'il en était de même pour la résorcite et nous ne l'avions pas essayé. Il restait bien, après séparation des cristaux cis et

trans, une petite quantité de matière huileuse, fortement colorée, qui souillait les cristaux de benzoate cis. Elle représentait environ 5 o/o du produit total et paraissait négligeable.

Or, au cours d'une préparation de dibenzoate, où le chlorure de benzoyle avait été introduit en quantité théorique, mais sans pyridine, après séparation d'un peu de benzoate trans, le reste, représentant les 9 dixièmes, ne cristallisait plus, même après un très long temps. Par distillation on a séparé deux fractions bien distinctes.

La plus grande partie en effet passait à 167°-172° sous 2 mm. Puis la température montait et l'on devait interrompre la distillation par suite de l'obstruction du tube abducteur. Le résidu non distillé se solidifiait spontanément et il était facile d'y reconnaître un mélange des dibenzoates *cis* et *trans*.

On fit alors une préparation directe en ne mettant qu'une molécule de chlorure de benzoyle pour une de résorcite. A côté d'un peu de dibenzoate, on obtint le monobenzoate attendu, mais la réaction fut loin d'être intégrale. Une partie importante de la résorcite était restée inattaquée.

Le monobenzoate se présente sous la forme d'un liquide extrêmement visqueux, incolore, à odeur très faible, à saveur un peu brûlante, puis amère.

#### Constantes :

$$E_{1,5} = 165^0-167^0; E_2 = 170^0;$$

$$d_4^{22,5} = 1,1328; n_D^{23,0} = 1,5348;$$

$$\text{d'où : } n_D^{22,5} = 1,53525;$$

$$\text{d'où : } R_D \text{ trouvé : } 60,47; \text{ calculé : } 60,01;$$

$$ER_D = + 0,46; E\Sigma_D = + 0,21.$$

#### Analyse :

Subst. : 0 g. 1664; CO<sub>2</sub>, 0 g. 4316; H<sub>2</sub>O, 0 g. 1135; trouvé : C 0/o, 70,73; H 0/o, 7,58; calculé pour C<sup>13</sup>H<sup>16</sup>O<sup>3</sup> : C 0/o, 70,90; H 0/o, 7,27.

*Indice de saponification :*

Subst. : 2 g. 1955 ; KOH N/1 trouvé : 9,92, calculé : 9,98 ;  
d'où : M trouvé : 221,3 ; calculé : 220.

Le monobenzoate de résorcite peut être caractérisé par sa *phényluréthane*. On ne l'obtient que péniblement, même en tube scellé. Les cristaux fondent d'abord à 99°. Mais par cristallisation dans l'alcool et surtout lavage à l'éther, le point de fusion s'élève considérablement et se fixe à 168°-169° (Maquenne). Nous n'avons pu identifier qu'une seule phényluréthane.

*Analyse (micro-Kjeldahl) :*

I. Subst : 0 g. 0355 ; ClH N/70 trouvé : 7,22, calculé : 7,32 ;  
d'où N 0/o trouvé : 4,07, calculé : 4,129.

II. Subst. : 0 g. 0401 ; ClH N/70 trouvé : 8,15, calculé : 8,26 ;  
d'où N 0/o trouvé : 4,06, calculé : 4,129.

§ 8. — *Di-p-nitrobenzoate.*

La masse solide obtenue par action du chlorure de p-nitrobenzoyl sur la résorcite est très peu soluble dans l'éther, et aussi dans l'alcool, même bouillant. Elle est bien soluble, au moins à l'ébullition, dans le benzène, l'acide acétique et surtout l'acétone.

Par cristallisation fractionnée dans l'acide acétique cristallisable, on isole deux fractions fondant respectivement à 154°-154°5 et 176°5 (Maquenne).

En vue de faciliter la séparation, nous avons déterminé la solubilité dans l'*acétone pure du bisulfite* d'abord, puis dans l'acétone commerciale.

Dans l'acétone pure on a trouvé :

$$\begin{array}{ll} S^{20} \text{ (cis)} = 2,89 ; & S^{20} \text{ (trans)} = 1,09 ; \\ S^{10} \text{ (cis)} = 1,40 ; & S^{11,5} \text{ (trans)} = 0,66 ; \end{array}$$

d'où :

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} \text{ (cis)} = 0,149 ; \quad \frac{\Delta S}{\Delta t} \text{ (trans)} = 0,05.$$

Dans l'*acétone commerciale* :

L'échantillon que nous avons entre les mains avait une densité (prise avec un aéromètre Baudin de précision) de 0,7925 à 20°5. Dans ces conditions on a obtenu :

$$S^{20}(\text{cis}) = 2,50 ; \quad S^{20}(\text{trans}) = 1,10.$$

Agité pendant 4 heures avec du carbonate de potassium anhydre, ce même échantillon donnait :

$$d = 0,7920 \text{ à } 20^{\circ}5,$$

autant dire qu'il n'avait pas changé. On observait du reste les mêmes solubilités à peu près, soit :

$$S^{20}(\text{cis}) = 2,42 ; \quad S^{20}(\text{trans}) = 1,07.$$

### Art. III. — ETHERS-SELS DU CYCLOHEXANEDIOL 1.4

Nous avons d'abord repris la préparation d'après Baeyer en partant de la quinite commerciale, et en la traitant par l'anhydride acétique et l'ébullition. Nous avons obtenu les mêmes résultats.

Ensuite, dans l'espoir d'obtenir directement et séparément les acétates *cis* et *trans*, nous avons modifié la technique, d'une part en partant des isomères purs de la quinite et non pas du mélange ; d'autre part, en abaissant autant que possible la température de réaction, ce qui nous a amené à faire agir, en présence de pyridine, soit le chlorure d'acétyle, soit l'anhydride acétique.

Un certain nombre d'autres éthers-sels ont été obtenus de la même façon, à partir des chlorures d'acides correspondants.

Un phénomène a particulièrement retenu notre attention, c'est celui de l'isomérisation, en vertu duquel, à partir d'un isomère pur, on obtient généralement les deux éthers-sels correspondants *cis* et *trans*.

## Section I. — Diéthanoates.

I. — A partir de la quinite *cis*.

*Premier essai.* — Nous avons traité directement 5 g. 8 de *quinile cis*, additionnés de 9 g. (léger excès) de pyridine anhydre par 8 g. (un peu plus de 2 molécules) de chlorure d'acétyle ajouté goutte à goutte. La réaction a été terminée en maintenant quelque temps sur bain-marie. Après traitement ordinaire, il a été facile de voir qu'une partie du produit de la réaction n'était que très peu soluble dans l'éther ayant servi à l'épuisement. En fait, on a isolé deux sortes de cristaux, les uns fondant à 102°, formant de beaucoup la portion la plus importante, les autres fondant à 35°. Ce sont les deux *acétates trans* et *cis* de Baeyer. Rendement sensiblement quantitatif.

Il se produisait donc une isomérisation notable de la *structure cis* en *structure trans*.

*Deuxième essai.* — Notre première idée a été qu'on pouvait empêcher cette isomérisation, ou du moins la diminuer, en évitant toute élévation de température.

Pour cela, l'emploi d'un solvant était tout indiqué. C'est le chloroforme qui s'est montré le mieux adapté à cet emploi. Il offre l'avantage de dissoudre non seulement les agents de la réaction : quinite et chlorure d'acétyle, mais encore le chlorure de pyridinium formé.

En solution, l'action du chlorure d'acide est facile, rapide et complète, même en refroidissant sous le robinet, et, la réaction terminée, la solution est parfaitement limpide. Après traitement ordinaire, le chloroforme est séché et chassé par distillation. Le résidu se prend en masse. On le fait cristalliser dans l'alcool à 95°. Il se sépare encore les deux sortes de cristaux *cis* et *trans*.

Donc, dans ces conditions, l'isomérisation s'est encore faite très facilement.

*Troisième essai.* — Cette fois, pendant tout le temps de l'introduction du chlorure d'acétyle, on refroidit dans un mélange de glace et sel. A aucun moment la température du mélange réactionnel n'a dépassé  $-5^{\circ}$ . Le traitement terminé, on recueille directement des cristaux fondant à  $95^{\circ}$ - $96^{\circ}$ , puis plus tard, la liqueur-mère abandonne des cristaux beaucoup plus solubles, fondant à  $35^{\circ}$ . Les quantités recueillies sont à peu près égales.

Il y a donc eu isomérisation dans la proportion de 50 o/o environ.

*Quatrième essai.* — Nous étions amené à penser que l'agent d'isomérisation pouvait être l'ion halogène présent, bien qu'il dût être fixé par la pyridine. Nous avons donc voulu essayer l'acétylation par l'anhydride acétique. Sans doute, c'est avec cet anhydride que Baeyer a obtenu le mélange des acétates *cis* et *trans*, mais d'abord nous ne savons pas quelle était la constitution de sa quinite brute, produit de réduction de la cyclohexanedione 14. En outre, il opérait à l'ébullition.

Or, en présence de pyridine et en milieu chloroformique, on peut opérer à froid, ainsi que l'expérience nous l'a démontré. Dans ces conditions, la réaction est assez lente. Même après plusieurs heures, on voit encore de la quinite en suspension. Néanmoins, après 36 heures de contact, à la température ordinaire, la solution est devenue absolument limpide. On lave et sèche, puis abandonne à l'évaporation spontanée, pour éviter de chauffer à aucun moment. Les cristaux séparés d'abord fondent à  $102^{\circ}$ . Ceux qui se forment dans le liquide résiduel fondent à  $100^{\circ}5$ .

L'isomérisation est donc, dans ce cas, très importante.

Puisqu'il n'y avait plus ici d'ion halogène, fallait-il admettre que l'isomérisation était due à l'acide, dans l'es-pèce l'acide acétique, bien qu'il dût être fixé par la pyridine ?

L'acide acétique libre est-il capable de provoquer l'isomérisation de la quinite *cis* ?

*Cinquième essai.* — Nous avons fait un essai dans ce sens. Mais comme la réaction ne se manifeste pas à froid, il a fallu faire intervenir la chaleur.

A cet effet, nous avons chauffé, en tube scellé, un mélange de quinite *cis* et d'acide acétique cristallisable. La température a été maintenue à 150° pendant 2 heures. La dissolution est alors complète. Par refroidissement, on n'observe aucune tendance à la solidification. L'acide acétique est alors neutralisé par le carbonate de sodium et la solution est épuisée au chloroforme. Après traitement ordinaire, on abandonne à l'évaporation spontanée. Des cristaux se séparent, fondant à 95°. Ce pourrait être une quinite impure, mélange de *cis* et *trans*, non éthérifiée. Dans ce cas, par mélange avec la quinite *cis* ou *trans*, on devrait voir le point de fusion se relever nettement. Or, par mélange avec de la quinite *cis*, le point de fusion s'abaisse à 82°. Au contraire, avec le diacétate *trans*, il se relève à 101°. La partie huileuse abandonne à son tour des cristaux fondant à 35°.

Ici encore, il s'est fait une isomérisation partielle très nette.

## II. — A partir de la quinite *trans*.

Puisqu'on passait si facilement de la forme *cis* à la forme *trans*, et même, dans certains cas, presque intégralement, il était à prévoir qu'à partir de la quinite *trans*, l'isomérisation serait beaucoup plus faible, sinon nulle.

En opérant comme pour la quinite *cis*, c'est-à-dire en présence de pyridine et en solution chloroformique, on a obtenu des résultats qui ont confirmé ces prévisions. On a fait deux essais, l'un avec le chlorure d'acétyle, l'autre avec l'anhydride acétique. On a refroidi sous le robinet à eau, puis lavé et séché comme d'usage et enfin chassé la plus grande partie du solvant par le vide et à froid. Les cristaux, un peu colorés en jaune, qui se séparent alors fondent,

avant toute purification, à  $93^{\circ}$ - $95^{\circ}$ . Un simple lavage à l'éther les décolore et le point de fusion se relève déjà à  $98^{\circ}$ . Par recristallisation dans l'alcool, on obtient enfin  $101^{\circ}$ - $102^{\circ}$  : c'est de l'acétate *trans* pur. Ce qui prouve que, soit avec le chlorure d'acétyle, soit avec l'anhydride acétique, il n'y a pas, à partir de la quinite *trans*, d'isomérisation sensible.

Ainsi, pour conclure, des deux formes isomères, celle qui a le point de fusion le plus bas est *labile*, l'autre est *stable* dans les conditions ci-dessus relatées.

*Essai d'obtention des monoéthanoates.* — En mettant en réaction une seule molécule (4 g.) de chlorure d'acétyle pour une molécule (5 g. 8) de *quinite cis*, on pouvait espérer obtenir la monoacétate. On a opéré comme ci-dessus, c'est-à-dire en présence de pyridine, au sein du chloroforme, et en refroidissant constamment sous le robinet à eau.

L'introduction du chlorure d'acétyle étant terminée, il a été facile de voir, par les flocons de quinite restés en suspension, que la réaction n'avait pas été complète.

Après traitement ordinaire, le produit resta fluide, au lieu de cristalliser comme dans les essais précédents. Après 24 heures, des cristaux apparurent qui s'accrurent lentement au sein d'une masse pâteuse. Essorés sur plaque poreuse, lavés avec une goutte d'éther, ils fondent à  $93^{\circ}$  et donnent avec le diacétate *trans* un mélange qui fond à  $96^{\circ}$ . Par simple cristallisation dans l'alcool, le point de fusion s'élève à  $102^{\circ}$ .

Il s'est donc formé, non pas un monoacétate, mais bien un diacétate, et le *diacétate trans*.

Un essai analogue fut fait à partir de la *quinite trans*. Ici encore, la réaction est incomplète. La quinite non attaquée est isolée par simple filtration : son point de fusion n'a pas changé. La partie liquide, traitée comme d'ordinaire, abandonne par cristallisation spontanée, des cristaux fondant finalement à  $102^{\circ}$ .

Il s'est donc formé uniquement du *diacétate trans*.

Malgré des essais répétés, nous n'avons donc jamais obtenu le monoacétate.

## Section II. — Dipropanoates.

Par action du chlorure de propionyle sur la quinite commerciale, on a obtenu avec un rendement sensiblement quantitatif, un liquide incolore, passant à 154°-155°, sous 19 mm. Le lendemain, il était partiellement cristallisé. La portion restée liquide avait une densité de 1,0445. Mais au moment de prendre l'indice de réfraction, cette portion s'est mise à cristalliser à son tour.

Finalement, par cristallisation fractionnée dans l'alcool, à 95°, on a isolé deux sortes de cristaux, les premiers, plus abondants, dont le point de fusion se fixe à 75°5-76°, les autres à 39°5-40° (Maquenne).

Une seconde préparation, de contrôle, fut faite à partir de la quinite *trans*. Cette fois la cristallisation s'est faite immédiatement dès que le solvant eut été chassé. Par une seule recristallisation dans l'alcool on a obtenu un point de fusion 75°5-76°, ce qui montre que c'est bien ce composé qui est le propionate *trans*, l'autre étant le *cis*.

### Constantes.

#### Propionate *cis* :

$$F = 39^{\circ}5-40^{\circ}; d_4^{25} = 1,0145.$$

#### Propionate *trans* :

$$F = 75^{\circ}5-76^{\circ}.$$

### Analyse :

#### Propionate *cis* :

Subst. : 0 g. 1580; CO<sub>2</sub>, 0 g. 3645; H<sub>2</sub>O, 0 g. 1285; trouvé : C 0/0, 62,90; H 0/0, 9,03; calculé pour C<sup>12</sup>H<sup>20</sup>O<sup>4</sup> : C 0/0, 63,15; H 0/0, 8,77.

*Propionate trans :*

Subst. : 0 g. 1627 ;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 3745 ;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 1313 ; trouvé :  
 C 0/o, 62,77 ; H 0/o, 8,96 ; calculé pour  $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^4$  : C 0/o, 63,15 ;  
 H 0/o, 8,77.

## Section III. — Divalérianate.

On est parti de l'acide isovalérique ordinaire, ou plutôt de ses dérivés.

On a essayé d'abord d'obtenir l'éther-sel par double décomposition entre l'isovalérianate d'argent et le dibromocyclohexane liquide obtenu à partir du cyclohexanediol 1.4, ainsi qu'on le verra plus loin.

Dans l'alcool, on traite 1/10 de molécule de dibromquinite par 2/10 de molécule d'isovalérianate d'argent, à froid. Malgré une agitation mécanique énergique et continue, après trois heures de contact, l'action paraît nulle. On chauffe alors à l'ébullition pendant 23 heures. Il y a dépôt d'argent et aussi de  $\text{BrAg}$ . Finalement, on isole un liquide qui, par fractionnement dans le vide, se sépare en deux parties :  $\Delta_3$ -bromocyclohexane et dibromocyclohexane inaltéré.

On a alors recours à l'action du chlorure d'isovaléryle sur le cyclohexanediol, en présence de pyridine et en milieu chloroformique. Dans ces conditions, la réaction se fait normalement et avec un rendement sensiblement quantitatif.

Partant d'une quinite industrielle à environ 50 0/o de chacun des isomères, on devait obtenir les deux isovalérianates, ou du moins un mélange où prédominerait l'isomère trans. En fait on a obtenu un liquide qui, même à  $-15^\circ$ , n'a présenté aucune tendance à la cristallisation.

Ce liquide est incolore, de saveur peu accusée, légèrement brûlante, à odeur faible de valérianate.

Il présente les *constantes* suivantes :

$$E_{17} = 181^{\circ}-184^{\circ} ; d_5^{22} = 0,9867 ;$$

$$n_D^{7,21} = 1,4478 ; \text{d'où} : n_D^{22} = 1,4477 ;$$

d'où :  $R_D$  trouvé : 77,00; calculé pour  $C^{16}H^{28}O^{<2}O^{=2}$  : 77,21.

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1796;  $CO_2$ , 0 g. 4434;  $H_2O$ , 0 g. 1630; trouvé ;  
C 0/0, 67,33; H 0/0, 10,08; calculé pour  $C^{16}H^{28}O^4$  : C 0/0, 67,60 ;  
H 0/0, 9,85.

*Indice de saponification :*

Subst. : 1 g. 4425; KOH N/1 trouvé : 10,19; calculé pour  
 $C^{16}H^{28}O^4$  : 10,15;

d'où : M trouvé : 285; calculé pour  $C^{16}H^{28}O^4$  : 284.

On a fait alors un essai du même genre à partir de la *quinite trans*. Bien qu'on ait eu soin de refroidir, le résultat a été absolument le même, c'est-à-dire qu'on a obtenu un liquide qui présentait les mêmes constantes et qu'on n'a pu solidifier.

On ne peut donc pas, jusqu'à présent, distinguer un isovalérianate *cis* et un isovalérianate *trans*.

#### Section IV. — Dicinnamates.

Une seule préparation a été faite. On est parti de la *quinite cis* et on a refroidi dans un mélange de glace et sel.

Dès que, après traitement ordinaire, on a eu chassé le solvant, il y a eu prise en masse. Comme dans le cas précédent, où les deux isomères sont solides, c'est le *trans* qui est le moins soluble. La séparation est facile. L'isomère *cis* fond à  $122^0$ , le *trans* fond à  $189^0$  (Maquenne). Ce dernier, très peu soluble dans l'alcool, se dissout au contraire facilement dans le benzène bouillant, d'où il cristallise très bien par refroidissement.

Ainsi qu'on l'a vu plus haut (1) nous avons dû déterminer

---

(1) V. p. 51.

la température de distillation de ce cinnamate afin de contrôler celle qu'on devait admettre pour l'isomère 1.2. Nous avons trouvé :

$$E_{12} = 138^{\circ}\text{--}140^{\circ};$$

presque tout passant à  $138^{\circ}$ .

Ce liquide reste facilement en surfusion et nous avons pu déterminer sa réfraction moléculaire, tout à fait comparable à celle que nous avons obtenue pour l'isomère 1.2.

Pendant la cristallisation s'étant ensuite amorcée on a retrouvé, sans aucune purification :

$$F = 185^{\circ}\text{--}188^{\circ}.$$

Une simple recristallisation dans le benzène donne :

$$F = 189^{\circ}.$$

Le cinnamate n'a donc pas été altéré par la distillation.

*Constantes du liquide surfondu :*

$$d_4^{20} = 1,0466; n_D^{19,5} = 1,5548; \text{d'où : } n_D^{20} = 1,45555;$$

$$\text{d'où : } R_D = 115,21; \text{calculé : } 106,004;$$

$$ER_D = 9,20; E\Sigma_D = 2,44.$$

La densité est peut-être un peu faible, ce qui contribue à élever  $R$ , mais il ne faut pas oublier la présence des deux groupes de cinq doubles liaisons conjuguées, ce qui implique une très forte exaltation de la réfraction moléculaire. Du reste, l'analyse montre que c'est bien le cinnamate.

*Analyse :*

I. — *Cinnamate cis :*

Subst. : 0 g. 1615;  $\text{CO}_2$  : 0 g. 4515;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0945; trouvé : C 0/o, 76,25; H 0/o, 6,51; calculé pour  $\text{C}^{24}\text{H}^{24}\text{O}^4$  : C 0/o, 76,59; H 0/o, 6,38.

II. — *Cinnamate trans :*

Subst. : 0 g. 1643;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 4613;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0965; trouvé : C 0/o, 76,57; H 0/o, 6,52.

## Section V. — Phtalates.

L'obtention de phtalates acides eut présenté un grand intérêt. Si elle eût été réalisable, on l'aurait étendue au diol 1.3 trans, en vue de scinder celui-ci en ses antipodes optiques au moyen d'une base active.

Nous avons fait des essais variés, spécialement l'action de l'anhydride phtalique sur la quinite, sans solvant, par chauffage à l'autoclave à 200° pendant 8 heures. On a obtenu une masse pâteuse d'où on n'a pu isoler, avec certitude, que de l'acide phtalique <sup>(1)</sup>.

## Section VI. — Dibenzoates.

Nous sommes parti de la *quinite cis* et avons opéré sans précautions spéciales, c'est-à-dire sans refroidir et sans utiliser de solvant. Après traitement à l'eau et au carbonate de sodium, on a essayé d'épuiser à l'éther. Mais il est resté dans la portion aqueuse un résidu solide important qu'on a alors dissous dans le chloroforme. La solution étherée abandonne des cristaux fondant à 115°.

La solution chloroformique, additionnée d'éther, se trouble aussitôt et donne des cristaux fondant à 145°. Par recristallisation soit dans l'alcool, soit dans l'acide acétique, le point de fusion se fixe pour les premiers à 116°-117°, pour les seconds à 151° (bloc Maquenne). La seconde portion est de beaucoup la plus importante.

Mais, par recristallisation des cristaux 116°-117° dans

---

(1) Au cours de notre travail, nous avons eu connaissance d'un mémoire de G. KOMPPA (*Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1929) 62, 1571 qui montre que notre observation n'est pas isolée.

Essayant de préparer le phtalate acide du Santénol, Komppa constate qu'il se produit surtout une déshydratation de l'alcool. Il se fait bien un peu de l'éther attendu, mais en si petite quantité qu'il est impossible de le purifier. L'auteur recommande dans ce cas l'emploi de l'acide diphenique.

l'éther sec, on voit apparaître deux sortes de cristaux, les uns en prismes très réfringents, les autres en lames hexagonales brillantes. Par triage à la loupe, on les isole. Les prismes fondent à  $127^{\circ}$ . Après plusieurs recristallisations leur point de fusion se fixe à  $127^{\circ}$ . C'est le *benzoate cis*.

Les lames hexagonales fondent à  $151^{\circ}$  et sont identiques aux cristaux isolés au début (fusion mélangée). C'est le *benzoate trans*.

Il y a donc eu isomérisation  $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ , sous l'influence du chlorure de benzoyle.

En opérant de la même façon sur de la *quinite trans*, on a obtenu uniquement du benzoate trans fondant à  $151^{\circ}$ . Il n'y a pas eu d'isomérisation  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ .

### Analyse :

#### I. — *Benzoate cis* :

Subst. : 0 g. 1610;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 4351;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0936; trouvé : C 0/o, 73,70 (<sup>1</sup>); H 0/o, 6,45; calculé pour :  $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}_4$  : C 0/o, 74,07; H 0/o : 6,17.

#### II. — *Benzoate trans* :

Subst. : 0 g. 1576;  $\text{CO}_2$ , 0 g. 4282;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 g. 0908; trouvé : C 0/o, 74,10;  $\text{H}_2\text{O}$ , 6,40.

### Section VII. — Monobenzoate.

Nous avons pensé qu'il serait facile d'obtenir le monobenzoate de quinite.

Tout naturellement, la première méthode mise en œuvre a été celle de l'*éthérification partielle*. A cet effet on traite une molécule de quinite par une seule molécule de chlorure de benzoyle, avec ou sans pyridine. On a d'abord séparé des

---

(<sup>1</sup>) Et non 73,10 comme il a été imprimé par erreur (*Bull.*, 1929, p. 86).

cristaux de dibenzoate. Puis il est resté un liquide visqueux, distillant à  $171^{\circ}$  sous 1 mm. ce qui correspond à ce que l'on doit attendre pour le monobenzoate. Mais, à la longue ce liquide a encore abandonné des cristaux de dibenzoate. Dans ces conditions, la production de monobenzoate est si peu avantageuse que l'essai n'a pas été poursuivi.

On a alors essayé de la *saponification partielle* du dibenzoate, en faisant varier la température de réaction. Tout d'abord on a mélangé une molécule de *benzoate trans* avec une molécule de potasse N/1 et ajouté de l'alcool-jusqu'à dissolution complète. Après 4 heures d'agitation mécanique à la température ordinaire, on a titré la potasse restée libre. La saponification se manifestant très incomplète, on a alors chauffé le mélange sur bain-marie à  $50^{\circ}$ - $55^{\circ}$ , pendant 4 heures. Après traitement ordinaire, on a ainsi récupéré sensiblement la moitié du dibenzoate *trans*; de la solution aqueuse on a précipité l'acide benzoïque.  $F = 120^{\circ}$ . Cependant, à côté du dibenzoate, on a pu isoler une petite quantité d'un autre composé solide, fondant, après plusieurs cristallisations, à  $58^{\circ}$ . Il se peut que ce soit le monobenzoate *trans*. La quantité était trop faible pour une analyse et l'intérêt de ce corps trop secondaire pour nous inciter à en continuer l'étude.

#### CONCLUSION

On voit que dans l'éthérification du cyclohexanediol 1.4, on trouve (dans tous les cas où, le produit étant solide, on peut contrôler) que l'isomère *cis* se trouve partiellement transformé en *trans*: On ne constate jamais, d'une façon certaine, l'isomérisation en sens inverse.

A ce point de vue, l'opposition des propriétés est très nette entre le diol 1.2 et le diol 1.4. Dans ce dernier, la forme *cis* est *labile* et la forme *trans* est *stable*, et beaucoup de cir-

constances déterminent le passage de la première à la seconde.

Dans le diol 1.2, nous ne trouvons aucune différence de stabilité entre les formes *cis* et *trans* vis-à-vis des acides organiques ou de leurs dérivés.

Pour expliquer ce résultat; nous inspirant des idées de Kenyon, ne devons-nous pas admettre que, grâce à leur rapprochement, les deux groupes substituants, quand ils sont en 1.2, exercent une attraction mutuelle qui s'oppose à la rotation impliquée par l'isomérisation? En 1.3 et 1.4 où ils sont plus éloignés dans l'espace, la rotation n'est pas gênée et l'isomérisation *cis* → *trans* est facile.

---

## CHAPITRE III

### ÉTHERS-OXYDES DES CYCLOHEXANEDIOLS

Notre dessein, dans cette partie du travail, n'a pas été précisément l'étude des éthers-oxydes correspondant aux cyclohexanediols.

C'est la difficulté, qu'on expliquera plus loin, de pénétrer le mécanisme de l'éthérification par les hydracides (et  $\text{PBr}_3$ ) qui nous a suggéré l'idée d'étudier l'action de ces réactifs sur les éthers-oxydes eux-mêmes, dans l'espoir d'y trouver un élément de solution des difficultés rencontrées.

Aussi nous sommes-nous limité à quelques cas particuliers et encore dans les groupes 1.3 et 1.4.

Par ailleurs, au moment où nous avons abordé leur préparation, il n'existait pas encore de méthode générale d'obtention des diéthers oxydes à partir des polyols cyclohexaniques.

La méthode classique, qui consiste à faire réagir un halogénure d'alcoyle sur un alcoolate de sodium, ne pouvait être utilisée ici, car, dans le cas des dihalogénés cyclohexaniques, l'atome d'halogène s'élimine alors surtout sous forme d'hydracide aux dépens d'un atome d'hydrogène en ortho et crée une double liaison.

A vrai dire, on connaissait déjà l'éther oxyde diméthylque 1,4 obtenu par Ipatieff et Lougovoï (<sup>1</sup>), par hydrogénation catalytique de la diméthoxy-hydroquinone.

---

(<sup>1</sup>) IPATIEFF et LOUGOVOJ, *J. Soc. Phys. Ch. Russe*, 1914, 46, 470. Cf. *Centralblatt*, 1914, 2, 1367.

En outre, l'observation de V. Braun <sup>(1)</sup> qu'il existe une différence de nuance dans l'odeur des dérivés *cis* et *trans* avait amené L. Palfray et S. Sabetay <sup>(2)</sup> à préparer quelques éthers-oxydes des glycols hydroaromatiques qui se prêtaient à cette étude. Pour la préparation des dérivés méthoxylés, ces auteurs ont employé la méthode à l'oxyde d'argent et iodure de méthyle. Pour les homologues, ils ont utilisé l'action de  $\text{RMgX}$  sur les chlorométhylines correspondantes.

Dans le cas du cyclohexanediol 1.4 seulement, les auteurs sont partis des isomères *cis* et *trans* purs, sans pouvoir d'ailleurs conclure sur la différence qui pourrait exister au point de vue olfactif, entre les éthers-oxydes obtenus.

..

C'est à la deuxième méthode utilisée par les auteurs ci-dessus que nous nous sommes arrêté, comme étant non seulement la plus générale, mais la plus pratique.

La di-chlorométhylène  $\text{C}^6\text{H}^{10}$   $\begin{matrix} \text{OCH}^2\text{Cl} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OCH}^2\text{Cl} \end{matrix}$  a été préparée d'a-

près la méthode de Henry <sup>(3)</sup> c'est-à-dire en saturant de  $\text{ClH}$  gazeux le mélange refroidi à  $0^\circ$  de formol commercial et de l'alcool à traiter. Une modification de cette technique a été proposée par Reichler. C'est une addition de benzène, en vue de dissoudre la chlorométhylène formée, de la faire ainsi sortir du champ de réaction et empêcher l'établissement d'un équilibre.



Cette modification ne nous a pas donné satisfaction.

<sup>(1)</sup> J. V. BRAUN et HAENSELL, *Ber. Chem. Ges.*, 1926, 59, 1999.

<sup>(2)</sup> L. PALFRAY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 895. On trouvera dans ce mémoire la bibliographie relative aussi bien aux mono qu'aux di-éthers.

<sup>(3)</sup> HENRY, *Bull. Acad. Belge.*, 85, 439.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. — *Dichlorométhylines 1.3 et 1.4.*

Nous décrivons la préparation conformément à la technique qui nous a donné les meilleurs résultats.

Dans un mélange de cyclohexanediol (1.3 ou 1.4) et de formol commercial (1 mol. de diol + 6 mol. formol, soit 3 fois la quantité théorique) constamment maintenu à 0°, nous avons fait passer un courant de ClH sec. La chlorométhylène a été séparée, séchée et distillée (<sup>1</sup>). Avec les proportions indiquées le rendement atteint 60 o/o.

*Constantes.*

*Dichlorométhylène 1.3:*

$$E_{18} = 151^0.$$

*Dichlorométhylène 1.4:*

$$E_{18} = 153^0-154^0.$$

Avec la modification de Reichler, le temps de réaction est plus long, et les rendements ont toujours été inférieurs.

A partir de ces chlorométhylènes, nous avons préparé les éthers oxydes ci-après.

B. — *Description des éthers oxydes.*§ 1<sup>er</sup>. — *Bis-(propane-oxy)-1.3. cyclohexane.*

Obtenu par condensation de  $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{Mg} - \text{Br}$  sur la chlorométhylène.

Liquide incolore, très mobile, odeur rappelant la menthe poivrée, saveur brûlante et amère.

---

(<sup>1</sup>) Cf. PALFRAY et SABETAY, *loc. cit.*

*Constantes :*

$$E_{15} = 1130; d_4^{22} = 0,9006; n_D^{22} = 1,4430;$$

d'où :  $R_D$  trouvé : 58,91 ; calculé pour  $C^{12}H^{24}O^{<2}$  : 58,70.

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1235;  $CO_2$ , 0 g. 3328;  $H_2O$ , 0 g. 1361; trouvé : C 0/0, 71,83, H 0/0, 12,25; calculé pour  $C^{12}H^{24}O^2$  : C 0/0, 72,00, H 0/0, 12,00.

§ 2. — *Bis-(métho-2'-propane-oxy) 1.3 cyclohexane.*

Obtenu à partir du chlorure d'isopropylmagnésium.

Liquide mobile, légèrement jaunâtre, odeur légèrement menthée, un peu grasse, saveur amère.

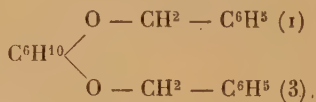
*Constantes :*

$$E_{16} = 1600-1620; d_4^{23} = 0,9006; n_D^{23} = 1,4489;$$

d'où :  $R_D$  trouvé : 67,89; calculé pour  $C^{14}H^{28}O^{<2}$  : 67,94.

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1251;  $CO_2$ , 0 g. 3374;  $H_2O$ , 0 g. 1396; trouvé : C 0/0, 73,55; H 0/0, 12,40; calculé pour  $C^{14}H^{28}O^2$  : C 0/0, 73,68, H 0/0, 12,28.

§ 3. — *Bis-(phénylméthane-oxy) 1.3 cyclohexane*

On condense, sur la chlorométhylène, le chlorure de phénylmagnésium.

Ici, par distillation, on isole deux portions.

La première qui correspond à l'éther-oxyde cherché, se présente sous la forme d'un liquide huileux, légèrement jau-

nâtre, à saveur brûlante, à odeur rappelant à la fois celle des amandes amères et celle de la menthe poivrée.

*Constantes :*

$$E_1 = 205^0-207^0; d_4^{15} = 1,0739; n_D^{15} = 1,5440;$$

d'où :  $R_D$  trouvé : 87,11; calculé : 88,444.

*Analyse :*

Subst. : 0 g. 1596;  $CO_2$ , 0 g. 4745;  $H_2O$ , 0 g. 1204; trouvé : C 0/o, 80,99; H 0/o, 8,31; calculé pour  $C^{20}H^{24}O^2$  : C 0/o, 81,09; H 0/o, 8,11.

Une seconde portion, d'ailleurs peu importante, passe, sous la même pression, à  $215^0-219^0$ . Elle se solidifie aussitôt et cristallise dans l'alcool, sous la forme d'une poudre blanche, inodore, de goût amer et fondant à  $65^0$ .

Par mélange avec le diphényle  $F = 71^0$  on observe une forte dépression. La constitution de ce corps n'a pas été déterminée.

§ 4. — *Bis-(métho-2'-propane-oxy) 1.4 cyclohexane.*

C'est le seul éther-oxyde 1.4 que nous ayons préparé. Nous avons opéré comme Palfray et Sabetay <sup>(1)</sup> et obtenu un liquide présentant les mêmes constantes.

\*  
..

Nous avons ainsi les matériaux suffisants pour instituer entre les homologues d'une même série (1.3) et les isomères de deux séries (éthers di-isobutyliques 1.3 et 1.4) une comparaison au point de vue des propriétés olfactives.

On peut par là mettre en évidence l'influence du noyau cyclohexanique, puis celle des osmophores propyloxy, isobu-

---

(1) L. PALFRAY et S. SABETAY, *loc. cit.*

tyloxy, benzyloxy, enfin celle de la position relative des substituants alcoxylés.

Tout d'abord on distingue une odeur éthérée générale, comme il est naturel pour des éthers-oxydes.

Ensuite, on trouve une odeur mentho-camphrée. Elle est liée à la présence du cycle hexanique. Banale, elle n'est pas recherchée par la parfumerie.

Enfin, sur cette odeur caractéristique, vient se greffer une nuance due aux osmophores propyle, isobutyle, benzyle. Elle est faible et influe relativement peu sur l'effet global.

Si on compare à leur tour les deux éthers di-isobutoxylés 1.3 et 1.4, on trouve dans le dernier une certaine finesse qui manque dans l'autre. La position 1.3 pour les disubstitués est donc défavorable au point de vue odeur. Nous retrouvons ici une loi déjà observée dans la série aromatique.

---

## CHAPITRE IV

### ÉTHERS HALOGÈNES DES CYCLOHEXANEDIOLS

Pour connaître la structure stéréochimique d'un dérivé donné de nos glycols, il faudrait avoir la certitude que, dans les réactions intermédiaires qui permettent de passer du dérivé en question à un composé à structure non équivoque, il n'y a pas eu 1° d'inversion  $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ , 2° de migration du substituant (<sup>1</sup>).

Parmi les dérivés halogénés dont il va être question, les uns sont liquides, les autres solides. Mais, pas plus pour les seconds que pour les premiers, nous ne connaissons de méthode directe permettant d'établir la constitution.

Etant donné ce qu'on a vu ci-dessus (éthers-sels des cyclohexanediols) sur les changements de structure au cours des réactions, et spécialement en présence des réactifs halogénés, les problèmes qui se posaient *a priori* au sujet de l'action des hydracides (ou de leurs dérivés tels que  $\text{PBr}_3$ ), sur ces mêmes cyclohexanediols, étaient les suivants :

1° La réaction est-elle normale, c'est-à-dire le reste  $\text{X}$  se fixe-t-il à la même place et suivant la même orientation que l'oxyhydryle ? S'il en était ainsi, tout serait simplifié ; on connaîtrait la constitution exacte des dérivés dihalogénés du cyclohexane et monohalogénés du cyclohexanol.

2° S'il n'en est pas ainsi, quel est le mécanisme de l'éthérification de ces glycols par les hydracides ?

3° Quel est le degré de stabilité des cyclohexanediols *cis*

---

(<sup>1</sup>) L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *C. R.*, 1930, 190, 191

et *trans* vis-à-vis des hydracides, ou, en d'autres termes, quelle est la capacité isomérisante de ces hydracides ?

4° L'acétylation  $\text{CH}^3\text{COO Ag} + \text{XR}$  est-elle une réaction capable de produire l'isomérisation  $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$  ou même une pseudomigration ?

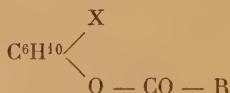
5° Suivant quelle règle se fixent les halogènes sur la double liaison du noyau cyclohexanique ?

6° Quel est le processus suivant lequel s'opèrent les migrations déjà observées dans la formation de certains de ces éthers halogénés ?

Pour répondre à ces questions, nous décrirons d'abord les dérivés halogénés du cyclohexanediol 1.2.

Ceux des glycols 1.3 seront reportés après ceux du glycol 1.4, auxquels ils se ramènent.

Ensuite, nous étudierons un certain nombre de dérivés mixtes halogéno-acidylés du type :



Enfin, et toujours en vue d'obtenir de nouveaux faits capables de vérifier la constitution des dérivés halogénés, nous avons fait certains essais sur l'action des hydracides et de leurs dérivés ( $\text{PBr}^3$ ) sur quelques éthers-sels et éthers-oxydes.

\*  
\*  
\*

Pour débayer le terrain, nous devons d'abord relater, non seulement les recherches anciennes sur les dérivés halogénés des cyclohexanediols, mais aussi celles qui sont relatives à l'halogénéation directe du cyclohexane.

En 1898, Markownikoff <sup>(1)</sup> publie un mémoire intitulé :

(1) MARKOWNIKOFF, *J. Soc. Phys. Chim. Russ.*, 1898, 30, fasc. 2, p. 1. Faute de pouvoir consulter l'original, nous nous en sommes tenu aux comptes-rendus suivants : *Ann. der. Chem.*, 1898, 302, 1 ; *Centralblatt*, 1898 [2], 578 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1898, 20, 853.

« Recherches dans le domaine des liaisons cycliques sur le cycle hexaméthylène ou naphène ». Comme matière première, il utilise le cyclohexane extrait, par distillation fractionnée, des pétroles de Bakou. Il le soumet à l'action du chlore, à la lumière diffuse ? Le chlore humide, à froid, lui donne le monochlorocyclohexane, qu'il appelle chlorohexanaphène ; le chlore sec lui fournit un mélange de polychlorures ( $d = 0,978$ ). En particulier, pour la fraction qui passe à  $192^{\circ}$ - $200^{\circ}$ , l'analyse lui démontre que c'est un dichlorocyclohexane.

E. Fortey <sup>(1)</sup>, cherchant à préparer le monochlorocyclohexane obtient, comme produits secondaires, deux composés dichlorés qu'il suppose être des isomères ; l'un passant à  $190^{\circ}$ - $195^{\circ}$ , l'autre à  $201^{\circ}$ - $202^{\circ}$ , sous la pression ordinaire.

S. Young et E. Fortey <sup>(2)</sup> dans une étude sur les pouvoirs magnétique et rotatoire des dérivés chlorés, obtenus par l'action du chlore sur le cyclohexane extrait des pétroles d'Amérique et de Galicie, signalent un dérivé dichloré semblable à celui de Markownikoff.

P. Sabatier et A. Mailhe <sup>(3)</sup>, partant du cyclohexane de synthèse, produit d'hydrogénation catalytique du benzène, préparent des dérivés chlorés par action directe du chlore. Ils obtiennent un mélange liquide de mono, di, tri, et tétrachlorocyclohexanes. De la portion qui, sous 50 mm. passe entre  $105^{\circ}$  et  $113^{\circ}$ , ils séparent par fractionnement, deux corps, dont les propriétés sont différentes et où ils voient deux dérivés dichlorés.

- |                                                |                |
|------------------------------------------------|----------------|
| I. — $E_{50} = 105^{\circ}4$ - $106^{\circ}4$  | $d^0 = 1,2056$ |
| $E_{50} = 106^{\circ}4$ - $107^{\circ}4$       | $d^0 = 1,2060$ |
| II. — $E_{50} = 112^{\circ}$ - $113^{\circ}$ . |                |

Ce dernier composé est considéré par eux comme étant le dichloro 1.2 cyclohexane. Par le repos, il laisse spontanément

(1) E. FORTEY, *J. Chem. Soc. London*, 1898, 73, 943.

(2) S. YOUNG and E. FORTEY, *J. Chem. Soc. London*, 1900, 77, 372.

(3) P. SABATIER et A. MAILHE, *C. R.*, 1903, 137, 243.

ment déposer des cristaux :  $F = 93^\circ$ , qui seraient la forme *trans*.

Une lacune commune à tous ces mémoires est l'absence, presque totale, d'indications tant soit peu précises sur la position du chlore dans la molécule.

\*  
\* \*

Baeyer <sup>(1)</sup> avait pourtant ouvert la voie et, même avant Markownikoff, préparé à partir du cyclohexanediol 1.4 (quinite) et, plus spécialement à partir des isomères *cis* et *trans* purs, les dérivés dibromés et diiodés ; il avait séparé, dans les deux cas, un dihalogéné solide qu'il appelait *trans* et un dihalogéné liquide qu'il appelait *cis*. Par IH étendu il avait même obtenu un iodo-4-cyclohexanol.

En outre, il avait obtenu le dibromo 1.2 cyclohexane en faisant tomber goutte à goutte, et en refroidissant, le brome en solution chloroformique sur du cyclohexène au sein du même solvant. La fixation était instantanée et le rendement quantitatif.

Markownikoff <sup>(2)</sup> à son tour, répéta la préparation du dibromo 1.2 dans les mêmes conditions et aboutit aux mêmes résultats.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Art. I. — DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU CYCLOHEXANEDIOL 1.2

Nous avons répété l'expérience de Baeyer. Nous avons retrouvé les mêmes constantes que nous avons complétées par la détermination de la densité et de l'indice de réfraction.

$$E_{13} = 1010-1030;$$

$$d_4^{19,5} = 1,7759; n_D^{19,5} = 1,5445, \text{ d'où : } n_D^{19,5} = 1,54425;$$

$$\text{d'où : } R_D \text{ trouvé : } 43,03; \text{ calculé pour } C^6H^{10}Br^2 : 43,24.$$

---

<sup>(1)</sup> AD. BAEYER, *Ann. der. Chem.*, 1894, 278, 92.

<sup>(2)</sup> MARKOWNIKOFF, *loc. cit.*, 1898, 302, 1.

Mais une question se posait tout de suite. Le liquide obtenu était-il l'un des deux isomères stéréochimiques possibles ou bien un mélange des deux ?

Or, tout d'abord, non seulement ce liquide passe à une température qui reste absolument fixe, mais encore l'indice de réfraction est absolument le même pour les premières comme pour les dernières gouttes.

Ensuite, nous avons essayé l'action du refroidissement. A  $-15^{\circ}$  (glace et sel) le liquide devient visqueux, puis il se prend en masse. Mais, en filtrant à  $-15^{\circ}$ , rien ne passe. Si on laisse la masse se réchauffer lentement, elle fond entièrement, et il n'y a pas séparation de solide ayant un point de fusion plus élevé que le reste.

Cependant le fait que l'indice de réfraction était le même pour les premières et les dernières gouttes n'était pas encore une preuve d'homogénéité. Car, dans le cas de deux isomères à point de fusion bas, il aurait pu y avoir formation d'une sorte d'eutectique, où l'on ne pourrait, par cette voie, discerner les deux constituants.

Nous avons donc pensé alors à transformer ce liquide en un dérivé solide correspondant. Le plus indiqué était la forme glycol. En effet les deux cyclohexanediols 1.2 sont bien connus et faciles à identifier. L'isomère *trans* fond à  $104^{\circ}$ , le *cis* à  $98^{\circ}$ .

Le mélange pour lequel le point de fusion est minimum fond à  $65^{\circ}$ .

Pour cela nous avons traité le dibromo liquide ci-dessus par l'acétate d'argent :

|                       |                                   |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Dibromo 1.2 liquide.  | 12 g. (1 mol.)                    |
| Acétate d'argent.     | 21 g. 5 (2 mol. + 3 o/o en excès) |
| Acide acétique crist. | Q. S.                             |

On chauffe en vase clos, au sein de l'eau bouillante, pendant une journée. Ensuite, par essorage à la trompe, on sépare le bromure d'argent et l'acétate non attaqué. Dans la

portion liquide se trouvent l'éther acétique du glycol et le dibromo qui n'a pas réagi.

On neutralise l'acide acétique par  $\text{CO}_3\text{Na}^2$ , épuise à l'éther, lave à l'eau, sèche sur  $\text{SO}_4\text{Na}^2$  anhydre, chasse l'éther et distille.

On isole ainsi 5 g. d'une fraction  $\text{E}_{14} = 120^{\circ}5$  qui est le diacétate et représente 50 o/o de la quantité théorique.

Ce diacétate est alors saponifié par KOH alcoolique.

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Diacétate . . . . .   | 5 g. (1 mol.)        |
| KOH . . . . .         | 4 g. 2 (3 mol.)      |
| Alcool à 95°. . . . . | Q. S. pour dissoudre |

On chauffe pendant quelques heures sur bain-marie. Alors on fait passer un courant de  $\text{CO}_2$  pour neutraliser KOH en excès. L'alcool est chassé par distillation et les dernières traces éliminées par le vide. Le résidu solide est enfin soumis au vide sulfurique.

Le précipité bien sec est épuisé plusieurs fois par le chloroforme à chaud. Puis le solvant étant chassé, il reste finalement 2 g. 8 d'un corps fondant à  $98^{\circ}$ . L'épreuve de la fusion mélangée montre qu'on est en présence de *cyclohexanediol cis*. Rendement quantitatif.

*Le dibromo liquide obtenu par fixation de brome sur le cyclohexène conduit donc au glycol 1.2 cis.*

Cela étant, s'il était établi que la configuration spatiale du dibromo de départ n'a pas été modifiée au cours des réactions et est la même que celle du glycol d'arrivée, il y aurait là une preuve que la fixation des halogènes sur la double liaison cyclohexénique se fait suivant la loi d'*additivité cis*.

Pour le contrôler, nous avons cherché à obtenir les dérivés halogénés 1.2 à partir non plus du cyclohexène, mais à partir du cyclohexanediol 1.2.

En effet, ainsi qu'on le verra ci-dessous, l'action de l'acide bromhydrique sur les glycols soit 1.3, soit 1.4 conduit à des mélanges de dérivés dibromés *cis* et *trans*, comme celle de  $\text{ClH}$  d'ailleurs à des mélanges des dérivés dichlorés.

On pouvait donc espérer obtenir ainsi les deux dibromo isomères.

Mais nous nous sommes heurté à une difficulté assez inattendue.

En effet, à l'encontre de ce qui se passe avec les deux autres glycols, 1.3 et 1.4 <sup>(1)</sup> où l'halogénéation est facile, l'action de BrH concentré, en vase clos, à 100°, pendant 6 heures, sur le cyclohexanediol 1.2, n'aboutit guère qu'à une destruction de la matière.

Que nous soyons parti des isomères *cis* ou *trans* purs, ou du mélange industriel, nous avons obtenu une masse énorme de résines d'où on n'a pu isoler, par distillation, que des traces d'un liquide paraissant être un dibromo.

Pour obtenir 15 à 20 g. de ce liquide, il aurait fallu traiter 400 à 500 g. de pyrocatéchite. Nous n'en avons pas assez pour poursuivre dans cette voie que nous avons abandonnée.

Nous avons fait un essai analogue avec ClH. Lui aussi aboutit à des résines et nous n'y avons pas insisté davantage?

Néanmoins ces faits prêtent déjà à une observation très intéressante. Ils sont en effet à rapprocher des résultats obtenus par Senderens <sup>(2)</sup> dans la déshydratation des 3 cyclohexanediols par  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,  $3\text{H}^2\text{O}$ . La quinite et la résorcite se déshydratent facilement et conduisent au cyclohexénol et même au cyclohexadiène, la pyrocatéchite au contraire ne donne que des résines.

Autre rapprochement analogue. Alors que la déshydratation des deux isomères 1.3 et 1.4 par l'iode ou le brome est très facile, la même action essayée sur l'isomère 1.2 n'a donné aucun produit défini <sup>(3)</sup>.

On ne connaît donc pas, jusqu'à présent, le dibromo 1.2

<sup>(1)</sup> C'est ce qu'on verra plus loin.

<sup>(2)</sup> J.-B. SENDERENS, *C. R.*, 1925, 180, 790.

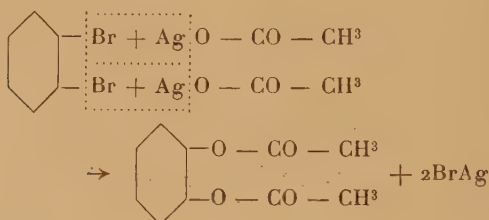
<sup>(3)</sup> S. SABETAY et J. BLEGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 465.

trans. Alors, ce n'est pas par cette voie qu'on pourra apporter la démonstration de la constitution *cis* du dibromo liquide, résultant de l'action du brome sur le cyclohexène et par là fournir une vérification de la règle d'*additivité cis*. Nous la chercherons ailleurs.

\*  
\* \*

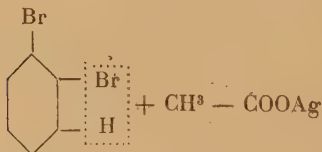
Nous venons de voir qu'en faisant réagir l'acétate d'argent sur le dibromo 1.2 cyclohexane, on obtient un diacétate 1.2 identique à celui qui résulte de l'action directe de l'anhydride acétique sur le glycol 1.2. Cela nous fournit les éléments d'une discussion intéressante sur le mécanisme de la réaction.

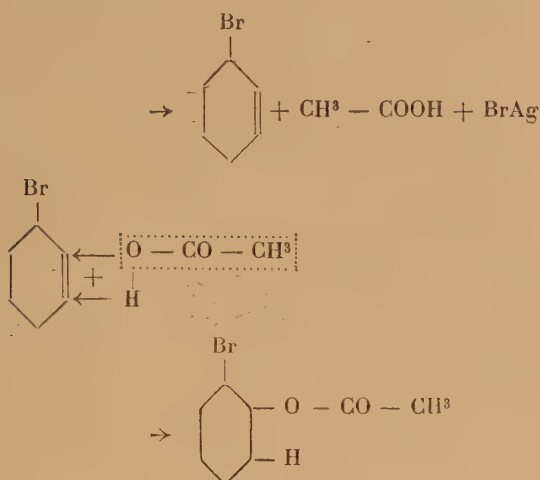
La première possibilité qui se présente à l'esprit est exprimée par le schéma :



Il y a *substitution directe*.

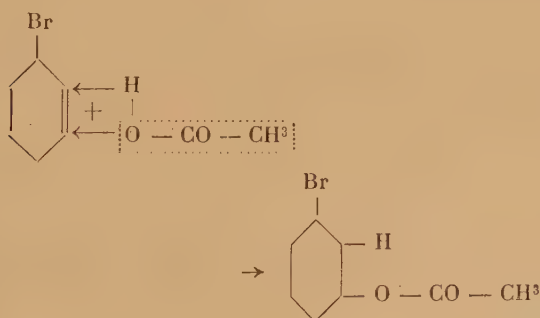
Mais on pourrait encore concevoir un autre mécanisme, c'est-à-dire enlèvement de BrH sur le noyau, avec création d'une double liaison, puis mise en liberté de  $\text{CH}^3\text{COOH}$  qui se fixerait sur la double liaison.





réaction qui répétée sur l'autre atome de brome aboutirait au diacétate.

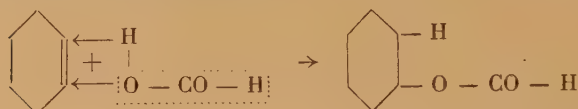
Mais il faut remarquer que si les choses se passaient suivant ce second mécanisme, il pourrait se former, à côté du diacétate 1.2 les isomères 1.3 et 1.4. Il suffira de schématiser la formation possible de l'isomère 1.3.



ce qui, par saponification, conduirait aux glycols 1.3 et 1.4. Nous n'avons trouvé que le 1.2 *cis pur*.

Mais en outre, ce mécanisme supposerait qu'on peut fixer directement  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sur la double liaison cyclohexanique.

Ce qui nous avait porté à admettre cette possibilité, c'est la fixation, réalisée par Brunel <sup>(1)</sup>, de l'acide formique anhydre. Il a montré qu'à 180° HCOOH se fixe presque quantitativement sur le cyclohexène.



A des températures comprises entre 180° et 230°, il a fixé aussi CH<sup>3</sup>COOH et C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>COOH, mais très faiblement, soit à raison de 3 o/o.

Nous nous sommes limité à l'emploi de la température de 100°, d'abord parce que c'est à cette température qu'avaient été réalisés nos essais relatés ci-dessus, et ensuite parce que, aux températures élevées de Brunel, on pouvait craindre de provoquer une décomposition des éthers-sels éventuellement formés.

Nous avons donc essayé l'action directe à 100° de l'acide acétique sur le cyclohexène. L'essai s'est révélé absolument négatif : nous avons récupéré intégralement le cyclohexène mis en réaction.

Il faut donc admettre que c'est uniquement suivant le premier mécanisme, celui de la *substitution directe*, que se fait l'action de l'acétate d'argent sur le dibromo 1.2 cyclohexane.

\*  
\* \*

Quel que soit d'ailleurs le mécanisme de l'action de l'acétate d'argent sur le dibromo-1.2-cyclohexanediol, le diacétate, obtenu à partir du dibromo liquide dont il a été traité ci-dessus, doit être considéré comme étant le *diacétate cis*, puisque par saponification il donne uniquement le *glycol*

---

<sup>(1)</sup> BRUNEL, A. Ch., 1905 [8]; 6, 233.

*cis*, et que d'autre part, dans l'étude de la saponification des éthers-sels, nous avons montré qu'il n'y avait pas d'isomérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans* ou inversement,

La question de la constitution *cis* de notre dibromo serait donc élucidée si finalement nous pouvions démontrer que le passage du dibromo au diacétate se fait *sans changement d'orientation stéréochimique*.

Or, il y a trois cas possibles à envisager touchant la composition du dibromo liquide :

- 1° Dibromo *cis* pur ;
- 2° Dibromo *trans* pur ;
- 3° Mélange *cis* + *trans*.

Si l'on est en présence du dibromo *cis* pur, la transformation en acétate se fait sans changement de structure.

Si l'on a affaire au *trans* pur, il faut admettre une isomérisation totale *trans*  $\rightarrow$  *cis*.

Dans le cas d'un mélange enfin, il faut encore admettre l'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis*.

Mais, comme nous le verrons par la suite, quand on part du dibromo 1.4 ( $F = 112^\circ$ ), par la même suite de réactions on aboutit au glycol 1.4 *trans*.

Faisons la même série d'hypothèses touchant ce dibromo 1.4 :

- 1° Dibromo *cis* pur ;
- 2° Dibromo *trans* pur ;
- 3° Mélange *cis* + *trans*.

Si l'on est en présence du dibromo *cis* pur, la transformation en acétate se fait avec isomérisation totale *cis*  $\rightarrow$  *trans*.

Si c'est un dibromo *trans* pur, la transformation se fait sans changement de structure.

Enfin dans le cas d'un mélange, il y a encore isomérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans*.

Il y aurait donc dans le cas du bibromocyclohexane 1.2 :

isomérisation trans  $\rightarrow$  cis

et dans celui du dérivé 1.4 :

isomérisation cis  $\rightarrow$  trans.

Dans les nombreuses réactions étudiées par nous, nous avons ordinairement constaté l'isomérisation dans le sens cis  $\rightarrow$  trans. L'inverse ne se rencontre que dans le phénomène d'halogénéation.

Il est donc plus naturel d'admettre que, dans un cas comme dans l'autre, la transformation du dérivé bromé en dérivé acétylé se fait *sans changement de structure*.

Et ainsi la fixation de brome sur la double liaison s'opère conformément à la règle d'*additivité cis*.

## Art. II. — DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES CYCLOHEXANÉDIOLS 1.4

A partir des isomères purs du cyclohexanediol 1.4 (quinite) et par comparaison avec l'action des acides organiques, spécialement de leurs halogénures d'acides, nous nous sommes proposé d'étudier l'action des hydracides XH ou de leurs dérivés ( $X^3H$ ), pensant ainsi arriver à des composés dont la constitution serait définie sans ambiguïté. Il nous a semblé particulièrement important de voir si nous rencontrerions dans ce cas les phénomènes d'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans qui sont la règle dans l'action des chlorures d'acides organiques.

Nous verrons que l'action est non seulement analogue, mais à la fois plus intense, car elle produit l'isomérisation dans les deux sens :

cis  $\rightleftharpoons$  trans,

question que v. Baeyer a à peine effleurée, et plus étendue, puisqu'elle amène le transport du substituant sur un carbone voisin, ce qui complique singulièrement le problème.

Nous avons en outre cherché à préparer les dérivés monochlorés ou monobromés, espérant en tirer des dérivés mixtes en vue de synthèses ultérieures. Malheureusement, si la chlorhydrine s'obtient assez bien, l'halogène y est peu réactif; quant à la bromhydrine, où il est plus réactif, elle n'a pas pu être isolée.

Surtout, le fait même qu'on peut les obtenir, montre que la substitution des deux atomes d'halogène qui aboutit aux dihalogénés ne se fait pas simultanément mais successivement. Et ce phénomène nous permettra d'aborder le problème de la transposition en vertu duquel les cyclohexanediols 1.3 et 1.4 donnent les mêmes produits d'halogénéation.

Mais nous nous réservons de discuter ce problème lorsque nous en serons arrivés aux dérivés halogénés dérivant du cyclohexanediol 1.3.

### § 1. — *Dérivés dichlorés.*

Un premier fait expérimental très important et sur lequel nous aurons à revenir, est à noter ici.

Dès les essais préliminaires, nous avons constaté que l'acide chlorhydrique, comme l'acide bromhydrique, non seulement provoque l'isomérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans* à la manière des acides organiques, mais aussi l'isomérisation inverse *trans*  $\rightarrow$  *cis*.

Par conséquent, au lieu de prendre comme matière première les isomères purs, nous avons dès lors utilisé le produit commercial tel quel.

Dans nos premiers essais, nous avons opéré en tube scellé. 10 g. de quinite sont additionnés de 60 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré ( $d = 1,19$ ), ce qui représente trois fois la quantité théorique. On maintient dans l'eau bouillante pendant 7 heures (l'expérience montre qu'après ce temps de chauffe la couche huileuse n'augmente plus). On peut séparer par simple décantation, mais si l'on veut éviter

toute perte, il vaut mieux étendre d'eau, reprendre dans l'éther, laver comme d'ordinaire, puis sécher sur sulfate de soude anhydre. On chasse l'éther et distille. On peut même, sans distiller et par simple refroidissement, voir se séparer des cristaux qui sont du *dichloroxyclohexane trans* <sup>(1)</sup>. Mais il en reste toujours un peu à l'état de dissolution dans l'isomère *cis*.

Pour pouvoir opérer sur de plus grandes quantités, nous avons trouvé avantageux l'emploi de fioles en verre épais, « Pyrex » ou « Sibor » d'une capacité allant jusqu'à 1 litre. De la sorte, nous avons pu mettre en œuvre en une fois 2 molécules, soit 232 g. de quinite.

La réaction n'est pas complète. Cela se comprend, puisqu'il s'établit un équilibre quand la solution d'acide chlorhydrique est suffisamment affaiblie. Pour éviter toute addition d'eau, on sépare par décantation sensiblement 200 g. d'huile.

On sature alors, par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, la solution privée d'huile et on maintient de nouveau à l'ébullition. On recueille cette fois 100 g. d'huile, soit en tout 300 g. S'il ne se formait que du dérivé dichloré, la quantité théorique possible serait de 306 g.

La totalité de l'huile dissoute dans l'éther est lavée à l'eau, puis au carbonate, etc.

A la distillation, il passe d'abord, sous 14 mm. et au-dessous de 70°, une petite quantité d'une liquide très mobile, à odeur étherée, absorbant vivement le brome. Ce liquide, redistillé à la pression ordinaire, passant à  $E_{760} = 162^{\circ}\text{--}164^{\circ}$  est du cyclohexène-1-ol-4, résultant d'une déshydratation partielle du cyclohexanediol par l'acide chlorhydrique concentré.

Une seconde portion, également peu importante, passe,

---

(1) Par analogie avec des nombreux cas où la constitution a été définitivement démontrée, nous continuons à appeler *trans* l'isomère qui fond à plus haute température, ce qui sera justifié plus loin.

sous 14 mm., entre 70° et 77° et cristallise en partie, abandonnant du dichloro trans.

La plus grande partie, 210 g., passe entre 79° et 81°. C'est un mélange de dichloro cis et trans.

Entre 82° et 103° on a alors une montée régulière de la température.

Enfin un nouveau palier  $E_{14} = 105^{\circ}\text{--}107^{\circ}$  fournit un liquide qui, on le verra par la suite, est du *chloro-4-cyclohexanol* (monochloroquinite).

Il n'y a plus dans le ballon qu'un résidu indistillable de quelques grammes.

Les portions passant sous 14 mm. à 70°-77° et 82°-103° étant rectifiées, fournissent un peu de dérivé dichloré. On le réunit à la portion principale, qui distille entièrement dans l'intervalle de 1 degré :  $E_{14} = 79^{\circ}\text{--}80^{\circ}$ .

Au cours de cette dernière distillation, on observe que les premières portions (le premier tiers) abandonnent spontanément des cristaux dans le ballon récepteur, tandis que le reste n'en donnera que par un refroidissement prolongé à  $-15^{\circ}$ , suivi d'une filtration à  $-15^{\circ}$  également. On peut ainsi séparer le *dichloro trans*.

Le dérivé *cis* (1), au contraire, pourra être appauvri en dichloro trans, mais il restera toujours un peu de trans correspondant à sa solubilité dans le liquide à  $-15^{\circ}$ .

Ce *dichlorocyclohexane trans* est purifié par cristallisation soit dans l'alcool à 75 o/o, soit dans l'acide acétique à 80 o/o, dans lesquels il est très soluble à chaud et peu soluble à froid. Les cristaux fondent à 102° (corr.). Mis en flacon, ils se subliment partiellement. Leur saveur est amère et brûlante, leur odeur forte est assez agréable.

Quant à l'isomère *cis*, nous pensons l'avoir obtenu aussi pur que possible en profitant des remarques ci-dessus. Après séparation des cristaux à  $-15^{\circ}$  on réfractionne soigneuse-

---

(1) Toujours au sens de Baeyer.

ment avec une colonne Vigreux. La portion de tête, soumise au refroidissement, abandonne de nouveaux cristaux. La portion de queue recueillie alors doit être considérée comme la forme la plus pure sous laquelle on puisse obtenir l'isomère cis.

C'est un liquide à saveur plus amère et plus brûlante que l'isomère trans. L'odeur est analogue, mais un peu plus âcre.

Ses constantes sont :

$E_{14} = 79^0.800$ ;  $d_4^{15} = 1,1831$ ;  $n_D^{15} = 1,4950$ ;  
d'où :  $R_D$  trouvé : 37,75; calculé pour  $C^6H^{10}Cl^2$  : 37,44.

*Analyse :*

Le chlore s'est révélé très fortement attaché dans ces sortes de molécules. La méthode de Stepanow nous a toujours donné des résultats déficitaires. Nous avons alors appliqué soit la méthode Stepanow modifiée par L. Palfray et Mlle Sontag (<sup>1</sup>), soit surtout la méthode Baubigny et Chavanne, modifiée par les mêmes auteurs.

Nous avons utilisé ici la méthode de Baubigny et Chavanne.

*Dérivé trans :*

Subst. : 0 g. 2196; ClAg, 0 g. 4113; trouvé : Cl o/o, 46,33;  
calculé pour  $C^6H^{10}Cl^2$  : 46,40.

*Dérivé cis :*

Subst. : 0 g. 2227; ClAg, 0 g. 4173; trouvé : Cl o/o, 46,34.

## § 2. — Dérivé monochloré.

Comme on l'a vu, même en présence d'un excès (trois molécules au lieu d'une) de ClH, la quinite n'est jamais halogénée complètement et il se forme toujours un peu de mono-

(<sup>1</sup>) L. PALFRAY et Mlle DENISE SONTAG, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 45, 118.

halogéné. Nous avons pensé qu'en réduisant l'excès d'acide chlorhydrique nous devrions augmenter le rendement en dérivé monochloré.

Le résultat a été conforme à ces prévisions. Un premier essai fut fait en posant simplement le récipient sur le bain-marie.

On avait mis en œuvre  $1/2$  mol. (58 g.) de quintite et 1 mol. 5 ( $150 \text{ cm}^3$ ) de  $\text{ClH}$  ( $d = 1,19$ ) soit 1,5 atome  $\text{Cl}$  pour un groupe  $\text{OH}$ .

Après 8 heures de chauffe, la couche huileuse formée était si peu importante qu'il parut nécessaire de chauffer à température plus élevée. On porta alors à  $150^\circ$  dans l'autoclave pendant 6 heures. La couche huileuse, très importante cette fois, fut séparée, purifiée et séchée. La masse s'élevait à 47 g. ce qui, évalué en dérivé monochloré, eut représenté 70 o/o de la quantité théorique.

La distillation a permis d'isoler 5 fractions distinctes :

|                                  |                              |        |
|----------------------------------|------------------------------|--------|
| I. — $\text{E}_{760}$ . . . . .  | $145^\circ\text{-}163^\circ$ | 5-6 g. |
| II. — $\text{E}_{14}$ . . . . .  | $85^\circ\text{-}88^\circ$   | 5 g.   |
| III. — $\text{E}_{14}$ . . . . . | $90^\circ\text{-}101^\circ$  | 7 g.   |
| IV. — $\text{E}_{14}$ . . . . .  | $103^\circ\text{-}108^\circ$ | 6 g.   |
| V. — $\text{E}_{16}$ . . . . .   | $120^\circ\text{-}200^\circ$ | 10 g.  |

La distillation n'a pu être poussée plus loin. Mais il est facile d'interpréter les résultats.

I, est du cyclohexénol ; II, du dichloro-1.4-cyclohexane ; III, un mélange de dichloro et monochloro ; IV, est le monochloro ; enfin V, qui passe presque entièrement à  $200^\circ$  sous 14 mm. est un liquide très visqueux, un peu coloré, alors que les fractions précédentes sont incolores. Il donne au fil de cuivre une réaction positive.

De ces résultats, il est facile de conclure que la température a été trop élevée.

Nous avons donc repris l'essai, avec les mêmes proportions, mais en maintenant la température strictement à  $100^\circ$  par immersion totale du récipient dans une marmite pleine d'eau à l'ébullition.

Un chauffage de 7 heures a suffi. A partir de 58 g. ( $1/2$  mol.) de quinite, on a isolé 40 g. de produit brut, mais lavé et séché, c'est-à-dire exempt d'eau et d'acide chlorhydrique. Dans le liquide restant, on a fait passer 10 g. de ClH sec, représentant la quantité fixée sous forme de dérivé monochloré, puis on a chauffé comme précédemment, ce qui a fourni une nouvelle quantité d'huile égale à 8 g.

A la distillation, on a d'abord recueilli une portion de tête passant à  $150^{\circ}$ - $165^{\circ}$  à la pression ordinaire et qui est surtout du cyclohexénol. Puis on a pu isoler une très petite quantité, soit 1 g., de dérivé dichloré. Le reste est le dérivé monochloré presque pur, ce qui fait un rendement de 60 o/o. Ce chloro-4-cyclohexanol passe à  $104^{\circ}$ - $106^{\circ}$  sous 12 mm. La plus grande partie passe à  $105^{\circ}$ .

Une dernière préparation a été faite qui avait pour objectif, non plus le rendement maximum en dérivé monochloré, mais bien l'utilisation la plus complète possible de la quinite mise en œuvre.

Quinite : 232 g. (2 mol.), ClH : 108 g. soit 300 cm<sup>3</sup> (3 mol.). Poids d'huile lavée et séchée recueillie : 221 g. On fait alors passer 65 g. de gaz chlorhydrique sec et recueille ensuite 63 g. d'huile. La distillation fournit au total 130 g. de dichloro (correspondant à 100 g. de quinite) et 120 g. de monochloro (correspondant à 103 g. de quinite); soit 203 g. de quinite transformée en dérivé chloré, ce qui représente un rendement de 87 o/o par rapport à la quinite utilisée.

#### *Constantes du chloro-4-cyclohexanol.*

$$E_{12} = 105^{\circ}, d_4^{17} = 1,1435; n_D^{16} 1,4935 :$$

d'où :  $n_D^{17} = 1,49305$ ;  $R_D$  trouvé : 34,22; calculé pour  $C^6H^{11}OCl$  : 34,10.

#### *Analyse :*

Le dosage du chlore a pu être fait par la méthode de Stephanow (sodium + alcool éthylique) combinée avec celle de

Volhard, mais il a fallu forcer la dose de sodium (40 fois le poids théorique) et chauffer longtemps.

Subst. : 0 g. 0886; trouvé :  $\text{NO}^3\text{Ag}$  N/10, 6,49  $\text{cm}^3$ ; calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{OCl}$ , 6,57  $\text{cm}^3$ ; trouvé : Cl 0/0 26,07; calculé : 26,39.

On remarquera que ce dérivé monochloré peut exister sous deux formes stéréoisomères.

Cependant par action de l'isocyanate de phényle, à la manière ordinaire, on n'obtient qu'un seul dérivé.

Il est très soluble dans l'alcool à 96°, même à froid, mais cristallise bien par l'alcool à 80°. On n'a pu jusqu'à présent isoler qu'une seule phényluréthane fondant à 99°.

#### *Analyse (Micro-Kjeldahl) :*

Subst. : 0 g. 0331; ClH N/70, 9,03  $\text{cm}^3$ , No/o trouvé : 5,51; calculé pour  $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{NCl}$  : 5,52.

### § 3. — *Dérivés dibromés.*

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, ces dérivés dibromés ont déjà été obtenus par Ad. Baeyer, puis par Zelinsky et Kozeschkow.

Comme matière première, nous avons utilisé la quinite industrielle et l'acide bromhydrique à 65 o/o, en faible excès par rapport à la quantité théorique.

Nous avons cherché à suivre les diverses étapes de la transformation. Pour cela, nous avons d'abord chauffé la fiole contenant le mélange de quinite et d'acide bromhydrique sur bain-marie pendant 1 heure. Toute la quinite finit par se dissoudre et déjà on pouvait observer au fond du récipient une couche huileuse brune assez importante. Par repos et refroidissement, elle cristallise en partie. Est-ce du dibromo trans ou de la quinite non transformée? Un petit échantillon, essoré sur plaque poreuse, fond à 111°. Par mélange à de la quinine trans ( $F = 139^\circ$ ) le produit fond à

136°-137°. Donc, par chauffage vers 90° pendant moins d'une heure, il y a formation probable de dérivé bromé (huile brune), mais en quantité très faible.

L'appareil est alors immergé dans l'eau et maintenu à 100° pendant 7 heures. Le lendemain une couche huileuse très épaisse occupe le fond du récipient. Elle est d'ailleurs partiellement cristallisée et par simple décantation on isole 29 g. de cristaux très peu colorés. Une seule recristallisation dans l'alcool abandonne des cristaux fondant à 112°. C'est du *dibromo trans* pur.

La portion liquide, lavée, séchée et débarrassée de l'éther, pèse 81 g. Elle est soumise au fractionnement. On isole d'abord un peu de bromo cyclohexène, puis des traces de cyclohexénol.

La portion principale, 59 g. passe entre 112°-113° sous 15 mm. (I). On recueille ensuite à part une autre portion 10 g. entre 114° et 116° (surtout 115°) (II). Enfin, vers 180°-195° passe une dernière portion très visqueuse, analogue à ce qui a été obtenu lors de la chloruration.

La portion (I) abandonnée à elle-même, laisse déposer des cristaux. Séparés par essorage et recristallisés dans l'alcool, leur point de fusion se fixe à 112°. C'est du *dibromo trans*. Par refroidissement à — 15°, le liquide résiduel abandonne de nouveaux cristaux fondant, ceux-là, à 39°. Par recristallisation dans l'alcool, leur point de fusion paraît se fixer à 41°.

La portion (II), de son côté, se prend en masse presque immédiatement. Par essorage à la trompe, on isole des cristaux qui fondent à 48°. Par cristallisations répétées dans l'alcool, ce point de fusion ne change plus. Par mélange avec les cristaux fondant à 41° on a un abaissement.

Nous avons cru à ce moment être en présence de 3 isomères solides. Mais le corps fondant à 41° est en réalité, un mélange des deux isomères fondant à 112° et 48°, analogue à ce qui a déjà été observé par nous pour les quinites, pour les benzoates de résorcite et de quinite et généralement pour

tous les couples d'isomères de cette famille. On le reproduit par mélange direct des deux isomères et enfin en faisant varier la concentration de la solution, nous avons pu le résoudre en ses deux composants :  $F = 112^{\circ}$  et  $F = 48^{\circ}$ .

Après séparation de ces cristaux spontanément formés, le liquide  $E_{15} = 112^{\circ}-113^{\circ}$ , aussi bien que le liquide  $E_{15} = 114^{\circ}-116^{\circ}$ , refroidis à  $-15^{\circ}$ , abandonnent à plusieurs reprises de nouvelles quantités de cristaux plus ou moins riches en isomères fondant à  $112^{\circ}$ , mais qui se résolvent finalement en isomères fondant à  $112^{\circ}$  et  $48^{\circ}$ .

Le liquide, désormais incongelable à  $-15^{\circ}$ , passe entièrement sous un degré, à  $114^{\circ}-115^{\circ}$  sous 15 mm. (Zelinsky donne  $E_{13} = 111^{\circ}$ ).

L'isomère fondant à  $112^{\circ}$  doit être considéré comme le *dibromo 1.4 trans*. Nous démontrerons qu'il en est bien ainsi.

Dépuis Baeyer, le liquide  $E_{15} = 114^{\circ}-115^{\circ}$  a été désigné sous le non de *dibromo 1.4 cis* (Baeyer, Zelinsky et Kozeschkow, Palfray et Rothstein). Nous verrons que cette constitution n'est pas démontrée.

Quant au solide fusible à  $48^{\circ}$ , Zelinsky et Kozeschkow le considèrent comme pouvant être l'isomère 1.2 ou 1.3. Nous nous proposons de préciser ultérieurement sa structure.

#### Analyse :

*Isomère  $F = 112^{\circ}$  (Stepanow à l'alcool butylique) :*

Subst. : 0 g. 1126 ;  $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$  trouvé : 9,25  $\text{cm}^3$  ; calculé : 9,30  $\text{cm}^3$  ; Br o/o trouvé : 65,71 ; calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Br}^2$  : 66,11.

*Isomère  $F = 48^{\circ}$  (Baubigny et Chavanne).*

Subst. : 0 g. 1853 ;  $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$  trouvé : 15,26  $\text{cm}^3$  ; calculé : 15,31  $\text{cm}^3$  ; Br o/o ; trouvé : 65,88 ; calculé : 66,11.

*Cristaux  $F = 41^{\circ}$  (Stepanow à l'alcool butylique).*

Subst. : 0 g. 1010 ;  $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$  trouvé : 8,40  $\text{cm}^3$  ; calculé : 8,34  $\text{cm}^3$  ; Br o/o trouvé : 66,53 ; calculé : 66,11.

*Liquide*  $E_{13} = 114^{\circ}\text{--}115^{\circ}$  (Stepanow à l'alcool butylique).

Subst. : 0 g. 1213;  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/10 trouvé : 10,00; calculé : 10,02; Br o/o trouvé : 65,95; calculé : 66,11.

Avant de discuter le mécanisme de l'action de transposition que révèle l'existence des trois dérivés dibromés, décrivons ici un autre mode de préparation, que nous avons essayé parce qu'il permet d'opérer à froid et par conséquent d'éliminer une influence possible de la température. Nous voulons parler du tribromure de phosphore que nous avons fait agir en milieu chloroformique, avec ou sans élévation de température. Disons tout de suite que les résultats ont été les mêmes.

On a procédé de la façon suivante :

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| Quinite (dans $\text{CHCl}_3$ )        | 11 g. |
| $\text{PBr}_3$ (dans $\text{CHCl}_3$ ) | 72 g. |

On verse goutte à goutte en refroidissant dans la glace, abandonne à la température ordinaire pendant 2 jours, terminé par chauffage sur bain-marie.

On décompose alors le tribromure de phosphore en excès en versant sur de la glace, sépare par décantation la solution chloroformique, lave à l'eau, à la soude, à l'eau encore, sèche et distille.

On obtient ainsi les 3 dérivés bromés comme avec l'acide bromhydrique,

Comme il se pourrait que le chauffage à la température d'ébullition du chloroforme ait été la cause de la production des 3 dérivés dibromés, on refait la même préparation en abandonnant à froid pendant 3 à 4 jours sans chauffer. Le résultat est le même.

Le rendement par cette voie n'a jamais dépassé 30 o/o.

Cette méthode, moins avantageuse que celle à l'acide bromhydrique, et donnant les mêmes produits, a été abandonnée.

Nous expliquerons plus loin comment on peut concevoir le

mécanisme suivant lequel  $\text{PBr}_3$  peut donner une transposition de 3 en 4.

#### § 4. — *Dérivés monobromés.*

Le dérivé dibromé de la quinite s'obtient plus facilement que le dichloré.

Il en est tout autrement pour le monobromé.

Un premier essai, fait en mettant en œuvre 1,5 mol. d'acide bromhydrique à 65 o/o pour une molécule de quinite (2 fonctions alcool), nous a donné un liquide bouillant à la même température que le dérivé dibromé décrit plus haut.

Nous avons pensé éviter ce résultat en abaissant la concentration de l'acide à 35 o/o (comme dans le cas de  $\text{ClH}$ ). Le produit n'a pas paru sensiblement différent, sauf que nous n'avons pas observé de séparation de cristaux de dibromo.

Par des fractionnements répétés et très serrés, on a pu distinguer 2 portions qui ont à peu près le même indice de réfraction, mais dont les densités tendent l'une vers 1,7, l'autre vers 1,5. La première appartient au dibromo, la seconde convient seule au monobromo.

En effet, pour cette dernière portion on trouve finalement :

$$E_{45} = 1130; d_4^{16} = 1,5063, n_D^{16} = 1,5417, M = 179;$$

d'où :  $R_D$  trouvé 37,39; calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OBr}$  : 36,998

tandis que pour la première on atteint pour  $d$  la valeur :

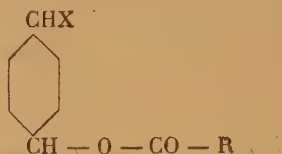
$$d_4^{15,5} = 1,5617.$$

Cependant l'analyse donne une teneur en brome trop forte pour le dérivé monobromé et correspondant à un mélange de monobromo et de dibromoquinite.

Il a donc été impossible d'obtenir le dérivé monobromé par cette voie.

§ 5. — *Dérivés halogéno-acidylés mixtes.*

Nous avons cherché à obtenir des composés de la forme :

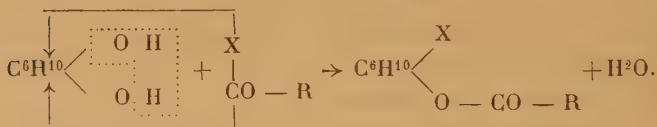


R pouvant désigner un resté acyclique ou cyclique.

La première méthode à envisager devait consister à partir du dérivé monohalogéné et étherifier la fonction alcool restée libre. En fait c'est par cette voie que nous avons obtenu le dérivé bromo-benzoylé.

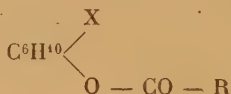
Pour les autres, nous avons traité la quinite par le chlorure ou le bromure d'acétyle, molécule à molécule, en vase clos.

La réaction envisagée était la suivante :



On voit tout d'abord qu'une telle réaction doit être limitée par la réaction inverse. En outre, il peut aussi y avoir déshydratation partielle ou totale du cyclohexanediol, puis hydrolyse de l'halogénure d'acide et réactions secondaires dues à l'hydracide et à l'acide organique formés.

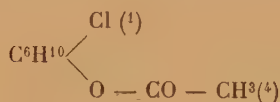
En fait, la réaction est très complexe et l'on a pu caractériser les dérivés dihalogéné, monohalogéné, diacétylé, monoacétylé. Mais aussi on a pu isoler à l'état de pureté les dérivés cherchés :



seulement les rendements sont évidemment médiocres.

Quant au dérivé bromo-benzoylé, il a été obtenu par benzylation directe du mélange de mono et dibromoquinite.

A. — *Dérivé chloro-acétylé (Ethanoate de chloro-4-cyclohexyle)*



Dans une bouteille en verre épais (voir ci-dessus préparation des dérivés halogénés) bien refroidie on introduit :

|                              |                  |
|------------------------------|------------------|
| Quinite . . . .              | 23 g. 2 (1 mol.) |
| CH <sup>3</sup> COCl . . . . | 16 g. (1 mol.)   |

On bouche aussi rapidement que possible et chauffe à 100° pendant plusieurs heures. A l'ouverture la pression est sensiblement nulle.

Après traitement ordinaire, on fractionne avec soin et sépare plusieurs portions bien distinctes.

|                                                         |        |
|---------------------------------------------------------|--------|
| I. — E <sub>20</sub> = 75°-85° (cyclohexénol)           | 2 g. 5 |
| II. — E <sub>19</sub> = 95°-99° (dichloroquinite)       | 1 g.   |
| III. — E <sub>19</sub> = 105°-111° (monochloroquinite), | 4 g.   |
| IV. — E <sub>19</sub> = 113°-122°                       | 11 g.  |
| V. — E <sub>18</sub> = 130°-137°                        | 5 g.   |

La portion V se retrouvera dans l'action de CH<sup>3</sup>COBr. Nous l'étudierons à ce moment.

La portion IV est rectifiée avec soin. On isole finalement une fraction passant sous 18 mm. à 110°-111°. L'analyse montre que c'est bien le corps cherché ou *éthanoate de chloro-4-cyclohexyle*.

C'est un liquide assez mobile, d'odeur éthérée, de saveur brûlante, amère, présentant les *constantes* suivantes :

$$E_{18} = 111^{\circ}\text{--}112^{\circ} \text{ (corr.)}; d_4^{19,5} = 1,1282; n_D^{19,5} = 1,4659;$$

$$\text{d'où : } R_D \text{ trouvé : } 43,31; \text{ calculé pour } \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O} \cdot \text{O} < \text{Cl} : 43,46.$$

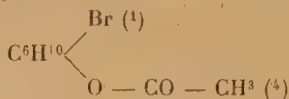
*Dosage de Cl* (Stepanow modifié) :

I. Subst. 0 g. 1282 ;  $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$  trouvé : 7,29 ; calculé : 7,26 ;  
Cl 0/0, trouvé : 20,18 ; calculé pour  $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Cl}$  : 20,11.

II. Subst. 0 g. 1183 ;  $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$  trouvé : 6,68 ; calculé : 6,70 ;  
Cl 0/0, trouvé : 20,05.

Le rendement est d'environ 15 0/0 de la théorie

B. — *Dérivé bromo acétylé* (*Ethanoate*  
*de bromo-4-cyclohexyle*)



La technique est la même. Mais l'activité du bromure d'acide est telle que, même à  $-15^\circ$  on n'évite pas un commencement de réaction pendant l'opération du bouchage, d'où une perte, d'ailleurs légère, d'acide bromhydrique.

Le fractionnement fournit les portions :

|                        |                                                   |        |
|------------------------|---------------------------------------------------|--------|
| I. — $\text{E}_{18}$   | 700-850 (cyclohexénol)                            | 2 g. 5 |
| II. — $\text{E}_{18}$  | 1150-1220 (mélange de mono et de dibromo-quinite) | 6 g. 5 |
| III. — $\text{E}_{18}$ | 1240-1310                                         | 13 g.  |
| IV. — $\text{E}_{18}$  | 1310-1370                                         | 2 g. 5 |

C'est la portion III qui contient le corps cherché. En effet, par rectification serrée, on isole une fraction  $\text{E}_{17} = 122.05$  dont l'analyse établit l'identité.

C'est un liquide assez mobile, d'odeur éthérée, de saveur très brûlante, désagréable. Il présente les *constantes* suivantes :

$$\text{E}_{17} = 124.0 \text{ (corr.) ; } d_4^{21} = 1,3381 ; n_D^{21} = 1,4873 ;$$

$$\text{d'où : } R_D \text{ trouvé : } 47,51 ; \text{ calculé pour } \text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^2 \cdot \text{O} < \text{Br} : 46,36.$$

*Dosage de Br* (Stepanow modifié) :

Subst. 0 g. 1045 ;  $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$  trouvé : 4 cm<sup>3</sup> 67 ; calculé pour  $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Br}$  : 4,72 ; Br 0/0, trouvé : 35,75 ; calculé : 36,19.

Le rendement est du même ordre de grandeur que pour le dérivé chloré correspondant.

### C. — Dérivé monoacétylé.

La portion  $E_{18} = 131^0-137^0$  a été étudiée à part.

Un essai au fil de cuivre montre que ce liquide contient un peu d'halogène. Par refroidissement, il abandonne d'abord du diacétate transfondant à  $101^0$ . Puis, en fractionnant très lentement, on concentre l'halogène dans les gouttes de tête et la densité du liquide diminue. A la fin, la flamme ne donne plus qu'une trace fugitive de coloration verte. Mais la quantité dont nous disposions et qui diminuait à chaque distillation ne nous a pas permis une élimination absolument complète.

Quoi qu'il en soit, ce liquide est analysé.

#### Analyse (Liebig) :

Subst. : 0 g. 1656 ;  $CO_2$ , 0 g. 3590 ;  $H_2O$ , 0 g. 1287 ; trouvé : C 0/0, 59,12 ; H 0/0, 8,63.

Pour le dérivé monoacétylé on devrait avoir :

C 0/0, 60,75 ; H 0/0, 8,86.

Pour le dérivé diacétylé, on aurait :

C 0/0, 60,00 ; H 0/0, 8,00.

Les valeurs de C et H étant abaissées par la présence d'un peu d'halogène, tout montre qu'on se trouve en présence d'un mélange de dérivés mono et di-acétylés, ce dernier étant dissous dans le premier et distillant avec lui.

On a fait une saponification :

0 g. 9093 de substances neutralisant 6 cm<sup>3</sup> 82 de potasse N/1.

|                                    |                      |
|------------------------------------|----------------------|
| La monoacétine exigerait . . . . . | 5 cm <sup>3</sup> 75 |
| La diacétine . . . . .             | 9 cm <sup>3</sup> 09 |

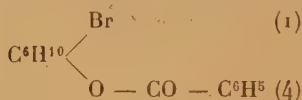
Il est facile d'en déduire qu'on se trouve en présence d'un mélange des deux éthers dans la proportion de :

|                       |                 |
|-----------------------|-----------------|
| Monoacétine . . . . . | 68 o/o          |
| Diacétine. . . . .    | 32 o/o environ. |

On n'a donc pas isolé la monoacétine. Mais il est remarquable de voir que ce corps qu'il a été impossible de produire directement, soit par éthérification partielle, soit par saponification ménagée, se fait indirectement dans la réaction ci-dessus. A titre d'indication, donnons les caractères observés : odeur éthérée, saveur amère, non brûlante.

$$E_{21} = 137^0-138^0; d_4^{23} = 1,0829; n_D^{23} = 1,4510.$$

D. — *Dérivé bromo-benzoylé*  
(*Benzoate de bromo 4-cyclohexyle*).



Comme nous l'avons indiqué plus haut, le mélange de monobromo et de dibromo-quinite obtenu par action de l'acide bromhydrique sur la quinite est impossible à résoudre par distillation.

Pour y vérifier d'une façon certaine la présence de monohalogéné, nous avons pensé à l'éthérification de la fonction alcool restée libre.

On a d'abord traité le mélange par le *chlorure d'acétyle* en présence de pyridine. La réaction se fait avec dégagement de chaleur. Mais à la distillation tout passe, sans palier net, entre 112° et 120° environ, sous 15 mm. Autrement dit, le dérivé bromo acétylé formé distille sensiblement à la même température que le dérivé dibromé et ils s'entraînent mutuellement. Une partie du dibromo se sépare partiellement à l'état solide, mais le liquide est toujours un mélange.

On a mieux réussi par benzylation. Dans ce cas, à la dis-

tillation, on recueille entre  $114^{\circ}$  et  $127^{\circ}$ , sous 17 mm. un liquide de densité élevée.  $d_4^{20} = 1,6570$ , donc très riche en dibromoquinite, qui abandonne des cristaux fondant à  $48^{\circ}$ ; puis, à température beaucoup plus élevée, on isole une deuxième portion qui est le dérivé bromo-benzoylé.

Br

Ce benzoate de bromo-4-cyclohexyle  $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} Br \\ OCO C^6H^5 \end{smallmatrix}$  est

un liquide assez visqueux, légèrement teinté en jaune, d'odeur faible, de saveur amère, peu prononcée. Il présente les constantes suivantes :

$$E_{18} = 203^0-204^0; d_4^{25} = 1,3456; n_D^{25} = 1,5520;$$

d'où :  $R_D$  trouvé : 66,70; calculé pour  $C^{13}H^{15}O : O \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} BrF^3$  : 65,85.

*Dosage de Br* (Baubigny et Chavanne modifié à l'arsénite).

Subst. 0 g. 2084; NOAg N/10 trouvé : 7 cm<sup>3</sup> 35; calculé pour  $C^{13}H^{15}O^2Br$ , 7,36; trouvé : Br 0/0, 28,21; calculé 28,26.

On avait espéré revenir, par saponification, au dérivé monobromé pur, mais le brome lui-même est alors attaqué plus ou moins complètement.

### Art. III. — DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU CYCLOHEXANEDIOL 1.3.

Il était tout naturel d'étudier sur le cyclohexanediol 1.3 l'action des hydracides et du tribromure de phosphore. Nous pensions obtenir les dérivés halogénés correspondants. L'un d'eux, au moins, le *trans*, pourrait être solide. Et si le problème de sa constitution ne présentait pas de difficultés spéciales, on élargirait le domaine des dérivés halogénés de la série cyclohexanique. Peut-être aussi démontrerait-on que le troisième isomère obtenu à partir de la quinite appartient à la série 1.3.

En réalité, la réaction est telle que, soit en partant du cyclohexanediol 1.4, comme ci-dessus, soit en partant de l'isomère 1.3 comme nous le faisons ici, on aboutit à *des produits tant solides que liquides, ayant exactement les mêmes constantes* <sup>(1)</sup>.

Ne disposant encore que de très faibles quantités des cyclohexanediols 1,3 *cis* et *trans* purs, nous avons utilisé, comme matière première, la résorcite industrielle. Et non seulement l'acide bromhydrique, en particulier, nous a fourni trois dérivés dibromés, mais encore ces trois corps ne se distinguent en rien de ceux qu'on obtient à partir de la quinite. Alors faisant agir l'acide bromhydrique sur de très petits échantillons des deux résorcites *cis* et *trans*, nous avons reconnu que l'une comme l'autre donnent aussi les trois mêmes dérivés dibromés.

Cela étant, puisque le dibromo fondant à 112° est le *dibromo 1.4 trans*, il faut bien conclure que, pour celui-là au moins, les deux atomes de brome ne sont pas à la même distance que les deux oxhydryles du diol 1.3 de départ : un atome de brome a été fixé sur un autre carbone que celui qui portait l'oxydryle. Nous chercherons à expliquer ce phénomène qui se superpose à un phénomène d'isomérisation *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans*.

L'étude des monohalogénés nous montrera que le chloro-cyclohexanol est aussi le même que celui qui correspond à la quinite et que c'est un dérivé 1.4, ce qui vient renforcer nos conclusions quant aux phénomènes dont il vient d'être question.

### § 1. — Dérivés dichlorés.

La réaction se fait exactement dans les conditions décrites à propos du cyclohexanediol 1.4.

Les rendements sont du même ordre.

---

(1) L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *C. R.*, 1930, 190, 189.

Donnons une préparation à titre d'exemple.

|                                 |                     |
|---------------------------------|---------------------|
| Résorcite industrielle. . . . . | 39 g.               |
| ClH ( $d = 1,19$ ). . . . .     | 240 cm <sup>3</sup> |

On chauffe à 100° pendant 4 à 5 heures.

Après traitement ordinaire, on sépare un liquide incolore, distillant sous 13 mm. à 79°-80°.

Par refroidissement à — 15°, il abandonne des cristaux qui fondent à 101°-102° et qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 102°. Ils sont identiques à ceux qu'on a obtenus à partir de la quinite (fusion mélangée). On a donc pour cette portion :

*Dioxy-1.3-cyclohexane* → *Dichloro-1.4-cyclohexane*.

Le liquide, bien débarrassé par refroidissement à — 15° plusieurs fois répété, de tout ce qui est solidifiable dans ces conditions, présente les *constantes* suivantes :

$$E_{14} = 80^{\circ}\text{--}81^{\circ}; d_4^{25} = 1,1741; n_D^{25} = 1,4931.$$

$$R_D \text{ trouvé : } 37,75; \text{ calculé : } 37,44.$$

Aucun caractère ne permet de le distinguer du dérivé dichloré liquide obtenu à partir de la quinite.

§ 2. — *Dérivés monochlorés.*

Les deux fonctions alcool exigeraient au minimum 2 mol. d'hydracide. Comme par ailleurs la réaction s'affaiblit quand la concentration en acide chlorhydrique s'abaisse, nous avons mis en œuvre, comme pour la quinite, 1.5 mol. d'acide pour 1 mol. du diol.

Ici encore, on obtient un dérivé monochloré avec les mêmes produits secondaires : dichloro 1.4 cyclohexane fondant à 102° (très petite quantité) et  $\Delta_3$ -cyclohexanol.

Le *monochloro-cyclohexanol*, rectifié, présente les *constantes* suivantes :

$$E_{12} = 105^0; d_4^{17} = 1,1435; n_D^{17} = 1,4930;$$

$R_D$  : trouvé : 34,22; calculé : 34,10.

Sa *phényluréthane* fond à  $99^0$ . Elle est identique à celle qu'on a obtenue à partir de la *quinite* (fusion mélangée).

\*  
\* \*

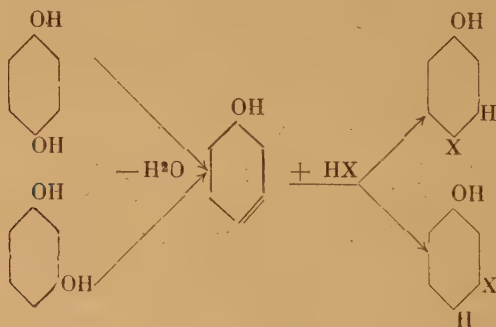
Cette identité des deux produits soulevait une question de structure.

Ayant obtenu d'abord ce chlorocyclohexanol à partir de la *quinite*, nous avons tout naturellement pensé qu'il était 1.4. Mais puisqu'il dérive dans les mêmes conditions de la *résorcite*, on pourrait, tout aussi légitimement le considérer comme 1.3. Sans compter que, puisqu'il y a transposition, on ne peut pas exclure *a priori* la possibilité de la position 1.2.

En outre, il y a nécessairement, dans l'un des cas au moins, déplacement du substituant d'un carbone sur un autre. A quel temps de la réaction se fait ce déplacement?

1° Rappelons d'abord que *ce n'est pas un mélange*. On obtient, en effet, une *phényluréthane unique*.  $F = 99^0$ .

2° Dans toutes les préparations, aussi bien à partir de la *quinite* que de la *résorcite*, avec ou sans excès d'hydracide, on obtient un peu de *cyclohexène 3-ol*. Le seul mécanisme qui nous paraît d'accord avec ces résultats est celui d'une déshydratation préalable (1<sup>er</sup> temps) suivie d'une addition d'hydracide (2<sup>e</sup> temps).



On voit aisément que en présence d'un excès d'hydracide, une deuxième double liaison pourrait fixer une deuxième molécule d'hydracide, ce qui théoriquement pourrait conduire au trois dihalogénés 1.2, 1.3 et 1.4 avec la possibilité d'isomères cis et trans).

3<sup>o</sup> Mais quel est notre isomère?

Tout d'abord *ce n'est pas le chloro-2-cyclohexanol*. Celui-ci est connu. Il est caractérisé par sa phényluréthane  $F = 72^{\circ}$ .

On peut du reste l'étudier par oxydation :



Sabetay et Palfray <sup>(1)</sup> ont obtenu cette oxydation par le mélange chromique.

Les auteurs précités notent la présence d'un résidu solide à caractère acide : probablement un dérivé adipique.

Dans l'espoir d'en éviter la formation, nous avons utilisé, comme agent d'oxydation, l'anhydride chromique en milieu acétique. En effet, nous n'avons pas observé, dans ce cas de résidu acide.

Nous avons donc fait tomber, goutte à goutte, à froid, sur le chloro-cyclohexanol, une solution de :

|                               |                      |
|-------------------------------|----------------------|
| CrO <sup>3</sup> . . . . .    | 4 g.                 |
| CH <sup>3</sup> COOH. . . . . | 50 cm <sup>3</sup> . |

On finit en maintenant sur bain-marie pendant peu de temps.

Alors, par entraînement à la vapeur, on isole un liquide qui se sépare en deux couches : une masse huileuse surnageant l'eau mélangée d'acide acétique. On neutralise par le carbonate de soude, reprend par l'éther, lave, sèche et distille.

La *chloro-cyclohexanone* passe avec un peu de chloro-cyclohexanol non attaqué.

Enfin, la cétone est isolée sous forme d'une combinaison

(<sup>1</sup>) S. SABETAY et L. PALFRAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 909.

bisulfite, qui se fait facilement, et d'où on remet en liberté la chloro-cyclohexanone.  $E_{12} = 95^{\circ}\text{--}96^{\circ}$ .

On la caractérise par sa semi-carbazone :  $F = 196^{\circ}$ .

Elle est donc identique à celle qui a été décrite précédemment par Sabetay et Palfray : elle est 1.4.

Elle est, au contraire, *distincte de la chloro-2-cyclohexanone*.

Elle est *distincte aussi de la chloro-3-cyclohexanone* où le chlore est tellement mobile, qu'on ne peut même pas la sécher sur  $\text{CO}^3\text{Na}^2$ , ni *a fortiori* la chauffer en présence de  $\text{CH}^3\text{COOK}$ , ce qui empêche de faire la semi-carbazone correspondante.

\*  
\* \*

Notre chloro-cyclohexanone peut encore être étudiée par déshalogénéation douce (enlèvement de  $\text{XH}$ ).

A cet effet, on fait le mélange.

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| Chloro-cyclohexanone . . . . .      | 6 g.  |
| $\text{CH}^3\text{COONa}$ . . . . . | 90 g. |
| Acide acétique . . . . .            | 90 g. |

On maintient à l'ébullition pendant 1 heure  $1/2$ , alors on neutralise par le carbonate de soude, épuise à l'éther, lave, etc.

Par distillation, on isole un liquide :  $E_{12} = 63^{\circ}\text{--}65^{\circ}$ .

C'est la cyclohexène-3-one ( $\Delta^3$ -cyclohexénone) caractérisée par sa semi-carbazone  $F = 173^{\circ}\text{--}174^{\circ}$ .

Ce *n'est pas la  $\Delta_2$ -cyclohexénone*, car celle-ci s'obtient dans les mêmes conditions à partir de la chloro-2-cyclohexanone, mais, après  $1/2$  heure de chauffage seulement, et sa semi-carbazone fond à  $161^{\circ}$  (1).

\*  
\* \*

On peut enfin trouver une troisième réaction de contrôle dans l'action du sodium sur notre chlorocyclohexanol.

---

(1) KOETZ et GRETHE, *J. pr.*, 1909, 80, 487.

On opère de la façon suivante :

Na en grains dans l'éther sec . . . . . 2 g. 5  
Chlorocyclohexanol . . . . . 13 g.

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un entonnoir à robinet, on introduit goutte à goutte le cyclohexanol dissous dans deux fois son volume d'éther sec.

On termine par chauffage sur bain-marie.

Alors on reprend par l'eau, introduit de l'acide chlorhydrique à 10·0/0 jusqu'à neutralité, lave, sèche, etc.

Par distillation fractionnée, on sépare :

1° Une fraction  $E_{18} = 72^0-74^0$ .

2° Une autre fraction  $E_{18} = 102^0-105^0$ .

Cette seconde fraction est un peu de cyclohexanol récupéré.

La première est le *cyclohexène-3-ol* ( $\Delta_3$ -Cyclohexénol) caractérisé par sa phényluréthane  $F = 82^0$  (1).

Ici encore le même raisonnement que précédemment nous conduit aux mêmes conclusions.

Le chlorocyclohexanol obtenu, soit à partir de la quinite, soit à partir de la résorcite, est donc le *chloro 4-cyclohexanol*.

### § 3. — Dérivés bromés.

Comme nous l'avons déjà dit et comme il faut y insister, la technique décrite à propos de la quinite conduit à trois produits dibromés distincts (2).

(1) SABETAY et PALFRAY, *Bull.*, 1928, 43, 906.

(2) LINDEMANN et BAUMANN, *loc. cit.*, pp. 80 et 87 n'ont trouvé que deux dérivés dibromés. Ils admettent sans discussion que les atomes de brome sont en 1.3 comme dans le diol (*Verschiebung eines Bromatoms im Kern wohl kaum in Frage kommt*). En outre, ils désignent sous le nom de *dibromo 1.3 cis* le produit  $F = 112^0$  et sous le nom de *dibromo trans* un liquide congelable à  $+ 1^0$ . Les résultats que nous exposons nous empêchent de souscrire à ces conclusions.

L'un fondant à  $112^{\circ}$  est identique au dibromo 1.4 *trans* (fusion mélangée).

L'autre, fondant à  $48^{\circ}$ , a été regardé par Zelinsky et Kozeschkow, comme pouvant être le dérivé 1.2 ou 1.3. Nous pensons avoir démontré qu'il n'est pas 1.2 *cis*.

Reste qu'il soit le 1.3 ? Mais la courbe des points de fusion des mélanges synthétiques de ce dibromo et de l'isomère  $F = 112^{\circ}$  a exactement la même allure que celle des couples :

Dioxy 1.4 *cis* + dioxy 1.4 *trans*.

Benzoate 1.4 *cis* + benzoate 1.4 *trans*.

Benzoate 1.3 *cis* + benzoate 1.3 *trans*.

Au contraire, la courbe relative au couple

Benzoate 1.3 *cis* + benzoate 1.4 *trans*.

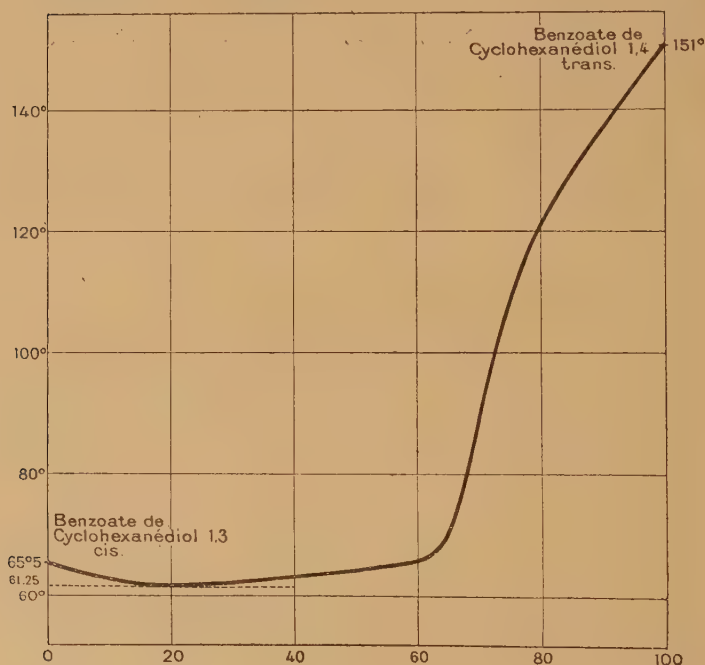


Fig. 6.

a une allure toute différente. Son minimum est beaucoup plus voisin de l'isomère *cis* pur, et il n'y a pas de point de rebroussement (Voir fig. 6).

En outre, il présente le phénomène de *polymorphisme* tout comme les trois diols *cis* (à bas point de fusion).

*Formes cristallines du dibromocyclohexane  $F = 48^{\circ}$ .*

Ce corps est *dimorphe*.

La cristallisation, après fusion entre deux lamelles de verre, donne lieu aux observations suivantes :

La cristallisation commence par la *forme instable* ( $\beta$ ). Avant la fin de cette cristallisation, déjà très rapide, apparaît la *forme stable* ( $\alpha$ ) sur le bord de la plage  $\beta$ , c'est-à-dire sur la ligne de séparation de  $\beta$  et du liquide.

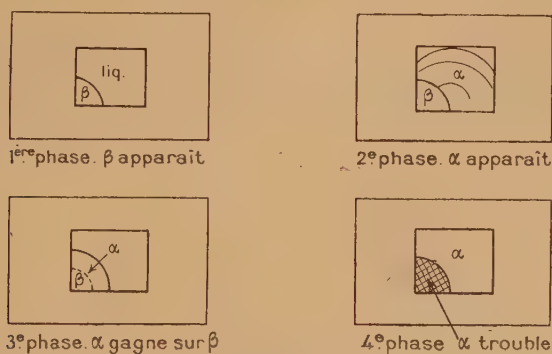


Fig. 7.

Cette forme stable  $\alpha$  se propage extrêmement vite aux dépens du liquide et se propage aussi dans la plage où a déjà cristallisé la forme instable  $\beta$ , mais plus lentement.

Chose curieuse, à partir de la troisième fusion de la même préparation, la forme instable n'apparaît plus visible.

Dans une quatrième phase, la plage qui était primitive-

ment ( $\beta$ ) est transformée en ( $\alpha$ ), mais est plus opaque que celle où ( $\alpha$ ) a cristallisé aux dépens du liquide.

Cette transformation se voit facilement à l'œil nu. On l'a observée au microscope polarisant : la forme ( $\alpha$ ) est biréfringente ; ( $\beta$ ) aussi, mais les teintes de polarisation changent pendant la transformation ( $\beta$ )  $\rightarrow$  ( $\alpha$ ).

Il nous semble difficile d'échapper à la conclusion que le dibromo fondant à  $48^\circ$  soit le *dérivé 1.4 cis*.

Reste l'*isomère liquide* qui est également un dibromocyclohexane.

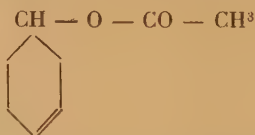
Il présente les mêmes *constantes* que celui qui est dérivé de la quinite.

$$E_{15} = 1140-1150; d_4^{20} = 1,7834; n_D^{20} = 1,5531;$$

$$R_D, \text{ trouvé : } 43,36; \text{ calculé : } 43,24.$$

Voyons quel contrôle on peut faire au sujet de sa constitution.

Ce n'est *pas un dérivé 1.2*, car, traité par l'acétate d'argent, en milieu acétique, en vase clos, à  $100^\circ$ , il donne un acétate de cyclohexène-3-yle (acétate de  $\Delta_3$ -cyclohexényle <sup>(1)</sup>)



ce qui implique pour l'halogène la position 3 ou 4.

Il convient d'ajouter qu'à côté de ce produit principal, on obtient des traces (environ 10/o) d'un liquide qui, distille comme le diacétate. Mais c'est peu décisif. Et encore la production de diacétate pourrait-elle être attribuée aux traces du dibromo fondant à  $112^\circ$  que le liquide retient inévitablement en solution.

On peut même prouver plus directement encore que ce

---

(<sup>1</sup>) LINDEMANN et BAUMANN, *loc cit.*, p. 89 obtiennent le même résultat mais ils dénomment autrement le dibromo de départ.

n'est *pas le dibromo 1.2 cis*. Car, traité dans les mêmes conditions, celui-ci, obtenu par fixation directe de brome sur le cyclohexène, réagit facilement et donne, avec un rendement de 50 o/o, l'acétate liquide qui, avons-nous dit, conduit par saponification au diol 1.2 cis fondant à 98°.

Il semble qu'on se trouve en présence d'un dérivé 1.3.

..

Comme pour la quinite, nous avons essayé la bromuration au moyen du tribromure de phosphore.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions et obtenu absolument les mêmes produits.

..

Comme l'acide bromhydrique, le tribromure de phosphore provoque un phénomène de transposition que nous étudierons un peu plus loin.

Remarquons en passant que lorsqu'on distille le produit de réaction, après le départ des dérivés bromés la température monte brusquement, le résidu foisonne et mousse, il se dégage une odeur alliacée caractéristique et souvent on aperçoit un éclair dû à l'inflammation du phosphore. Ceci manifeste la présence des éthers phosphoreux qui doivent s'être formés.

#### Art. IV. — ACTION DES HYDRACIDES (ET $\text{PBr}^3$ ) SUR LES ÉTHERS-SELS ET ÉTHERS-OXYDES DÉRIVÉS DES CYCLOHEXANEDIOLS 1.3 ET 1.4.

Dans l'éthérification des cyclohexanediols, le reste acidyle  $\text{R} - \text{CO}$  se fixe toujours à la place même de l'hydrogène oxhydrique.

En effet par saponification de l'éther-sel ainsi formé, on revient, comme nous l'avons déjà montré, au diol de départ.

A vrai dire, il y a ordinairement une isomérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans* plus ou moins accusée. La quinite *cis* conduit ainsi à un mélange acétate *cis* + acétate *trans*, etc. Par saponification de l'éther-sel, nous n'avons pas constaté d'isomérisation, le diol régénéré a la même orientation stéréochimique que l'acétate d'où il provient.

Nous n'avons jamais observé d'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis*.

Jamais non plus nous n'avons remarqué de pseudo-migration par transport du substituant d'un carbone sur un autre.

Au contraire les hydracides et le tribromure de phosphore peuvent produire l'isomérisation dans les deux sens et en outre ils provoquent la pseudo-migration. D'un dérivé 1.3 on passe par exemple à un dérivé 1.4 ou inversement.

Cela étant, puisque l'éther-sel a ses substituants sur les mêmes atomes de carbone que le diol de départ, qu'arrivera-t-il si on fait réagir un hydracide sur cet éther-sel ? L'halogène prendra-t-il la place du reste acidyle ou passera-t-il ailleurs par pseudo-migration ? Si en effet ce passage n'avait pas lieu, on aurait dans cette réaction un moyen de connaître le sommet occupé par l'halogène.

Nous avons limité cette étude aux *acétates de quinite cis et trans* et à l'*acétate de résorcite* sur lesquels nous avons fait agir respectivement les acides chlorhydrique et bromhydrique. Les résultats nous ont paru assez nets pour n'avoir pas besoin d'être étendus aux autres éthers-sels.

En revanche, et pour des raisons du même ordre, nous avons soumis aux mêmes réactions quelques-uns des éthers-oxydes obtenus par nous.

§ 1<sup>er</sup>. — *Action des hydracides sur les acétates 1.4 et 1.3.*

La réaction a toujours été opérée dans les mêmes conditions que dans le cas des diols eux-mêmes, c'est-à-dire que l'éther-sel a été chauffé avec l'acide, en vase clos, à 100°, pendant 6 à 8 heures.

1° — *ClH concentré ordinaire* ( $d = 1,18$ ). On l'a fait agir respectivement sur l'acétate de quinite *cis*, sur l'acétate de

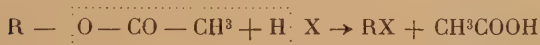
quinite trans, et enfin sur l'acétate de résorcite liquide (cis + trans, sans aucun doute).

Dans tous les cas, on obtient un liquide distillant sous 13 mm. à 80°, qui par refroidissement à - 15°, abandonne une fraction solide fondant à 102°. Ce solide est le *dichloro-1.4-trans* (fusion mélangée).

2° *BrH concentré ordinaire* ( $d = 1,80$ ). Sur les mêmes éthers-sels, on aboutit à un liquide  $E_{15} = 115^\circ$  qui, par refroidissement à - 15°, abandonne d'abord une portion solide fondant à 112° ou *dibromo-1.4-trans* (fusion mélangée) puis ensuite un peu de dibromo fondant à 48°.

Mais une objection pouvait se présenter touchant l'interprétation de cette réaction.

Se fait-elle directement, c'est-à-dire suivant le schéma :



ou bien faut-il envisager une hydrolyse préalable de l'éther-sel par l'hydracide aqueux, d'où on reviendrait ainsi à l'action des hydracides sur le diol ?

Pour en décider, nous avons substitué une solution acétique d'hydracide à la solution aqueuse.

On a préparé respectivement les solutions saturées à 0° d'acide chlorhydrique ou bromhydrique dans l'acide acétique anhydre.

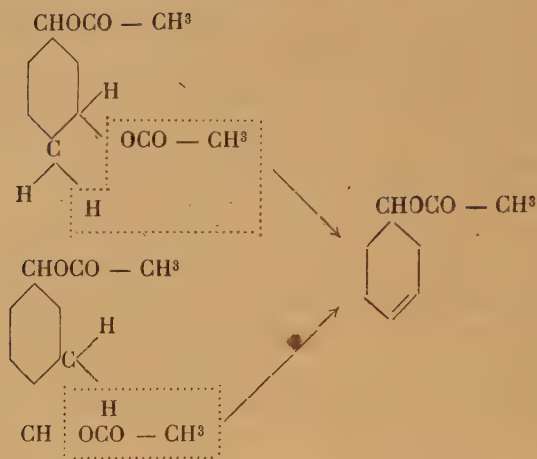
Il ne s'est manifesté aucun changement. Les produits obtenus ont été absolument les mêmes.

En conséquence il n'y a pas lieu d'invoquer un phénomène d'hydrolyse.

Cherchons donc ailleurs l'explication de ce passage



On peut la trouver, pensons-nous, dans l'élimination de  $CH^3COOH$ , qui créerait une double liaison.



On conçoit dès lors que par fixation d'hydracide sur la double liaison on aboutisse aux mêmes produits. On passera ainsi d'un dérivé 1.3 à un dérivé 1.4 ou inversement. Il n'y aura pas transport réel d'un substituant, c'est-à-dire *migration* vraie, mais bien déplacement indirect par une suite de réactions : ce sera une *pseudo-migration*.

Nous croyons trouver une confirmation de cette interprétation dans l'expérience suivante, c'est-à-dire dans l'action de l'acide bromhydrique sur nos dibromo 112° et 48°.

C'est en milieu acide bromhydrique que se fait l'halogénéation et que surviennent les phénomènes d'isomérisation *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans* et de transport de substituants.

Partons, par exemple, du diol 1.4. Supposons qu'il y ait migration vraie, c'est-à-dire qu'il ne se forme d'abord que les seuls dérivés dibromés 1.4. Pour produire le troisième isomère, il faudrait alors qu'il y ait sur certaines molécules départ d'acide bromhydrique, lequel se fixerait en sens inverse, ainsi que nous l'avons déjà figuré.

Mais alors, en faisant agir l'acide bromhydrique ( $d = 1,80$ ) respectivement sur les dibromo fondant à 112° et à 48° et dans les mêmes conditions de concentration, de température

et de pression, on devrait provoquer les mêmes transformations.

C'est ce que nous avons soumis au contrôle de l'expérience.

1° *Dibromo F* = 112° :

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| Dibromo 112° . . . . . | 0 g. 5            |
| BrH à 65 o/o . . . . . | 5 cm <sup>3</sup> |

On chauffe en tube scellé, à 100°, pendant 6 à 7 heures. Après traitement ordinaire, on retrouve exactement les 0 g. 5 du dibromo qui fondent à 112°.

2° *Dibromo F* = 48° :

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| Dibromo 48° . . . . .  | 0 g. 5            |
| BrH à 65 o/o . . . . . | 5 cm <sup>3</sup> |

On opère de même. On retrouve exactement les 0 g. 5 de dibromo *F* = 48°.

Plus encore. Supposons qu'une hydrolyse devienne possible quand la concentration diminue suffisamment et permette l'action secondaire de l'acide bromhydrique sur la fonction alcool ainsi créée : d'où ensuite déshydratation, création d'une double liaison, etc.

Pour contrôler cette hypothèse, nous avons soumis le dibromo fondant à 112° à l'action de l'eau avec 1 o/o d'acide bromhydrique, à 100°, en tube scellé, pendant 6 heures.

A l'ouverture on retrouve intégralement le dibromo qui fond à 112°. Donc il n'y a pas eu d'hydrolyse, ce qui exclut l'hypothèse ci-dessus.

Pour conclure : dans aucune de ces expériences il n'y a eu *migration vraie* de l'halogène. C'est indirectement, par formation intermédiaire d'une double liaison qu'il y a eu fixation de cet halogène sur un carbone distinct de celui qui portait le premier substituant. Il y a eu *pseudo-migration*.

§ 2. — *Action des hydracides (et  $PBr^3$ )  
sur les éthers-oxydes 1.3 et 1.4.*

Les hydracides sont, comme on sait, l'agent de choix de saponification des éthers-oxydes. Leur action s'exprime par le schéma :



Mais on peut aussi supposer qu'il y a, au préalable, hydrolyse, puis, si l'hydracide est en excès, halogénéation de l'un ou même des deux restes alcoylés :



Dans le premier cas, la réaction est normale et X doit se fixer sur le carbone qui portait — OR. Du dérivé halogéné obtenu on pourra tirer des indications sur la structure de l'éther-oxyde de départ.

Dans le second cas on est ramené à l'action de l'hydracide sur un diol 1.3 ou 1.4 et par conséquent on doit s'attendre aux phénomènes d'isomérisation et aussi de pseudo-migration, c'est-à-dire que de la structure des dérivés halogénés on ne pourra rien conclure sur celle des éthers-oxydes et *a fortiori* des diols de départ.

Nous avons donc examiné à ce point de vue quelques-uns de nos éthers-oxydes. Nous allons exposer les résultats obtenus.

§ 1<sup>er</sup>. — *Action de l'acide bromhydrique  
sur les oxydes di-isobutyliques.*

Le bis [*Métho-2'-propane-oxy*]-1.4 cyclohexane <sup>(1)</sup> a été traité par un excès d'acide bromhydrique à 65 o/o.

---

(1) V. p. 79.

|                                  |                                               |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| Di-éther-oxyde isobutylique-1.4. | 22 g. 5 (1 mol.)                              |
| BrH à 65 o/o . . . . .           | 125 g. (soit 5 fois la quantité<br>théorique) |

On chauffe pendant 6 heures, en vase clos, au sein de l'eau bouillante. Après refroidissement, on sépare par décantation la couche huileuse qui surnage, reprend par l'éther, lave comme d'ordinaire, sèche et distille dans le vide.

Par fractionnement, on recueille 16 g. de produit distillant sous 15 mm. à 110°-120°.

On refractionne cette portion et on obtient finalement 16 g. de produit passant sous 15 mm à 114°-115°, ce qui représente 60 o/o en dibromocyclohexane.

Le liquide presque incolore abandonne spontanément des cristaux fondant à  $112^{\circ}$ , qui sont le *dibromo-1.4-cyclohexane trans*.

Par refroidissement à  $-15^{\circ}$ , le liquide abandonne une nouvelle portion cristalline qui fond à  $39^{\circ}$ - $40^{\circ}$ . Par mélange avec les cristaux fondant à  $112^{\circ}$ , le point de fusion monte. Il en est de même par mélange avec les cristaux fondant à  $48^{\circ}$ . Enfin par cristallisation fractionnée, on dédouble cette masse en ses deux constituants  $F = 112^{\circ}$  et  $F = 48^{\circ}$ .

Le liquide restant présente les mêmes constantes que le dibromo liquide obtenu dans l'action de l'acide bromhydrique sur le diol 1.4.

Le bis [*Métho-2'-propane-oxy*] 1.3 cyclohexane traité de la même façon donne identiquement les mêmes résultats.

§ 2. — Action de BrH  
sur le bis [Phénylméthane-oxy]-1.3-cyclohexane.

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Ether-oxyde dibenzylque . . . . . | 5 g.  |
| BrH à 48 o/o . . . . .            | 25 g. |

On chauffe pendant 5 heures en vase clos, au sein de l'eau bouillante.

Après traitement ordinaire, on isole par fractionnement :

1° Une portion  $E_{17} < 105^{\circ}$  manifestant l'odeur fortement irritante du bromure de benzyle ;

2° Une portion  $E_{17} = 110^{\circ}-115^{\circ}$ , souillée d'un peu de bromure de benzyle. Elle abandonne d'abord quelques cristaux  $F = 110^{\circ}-111^{\circ}$  que l'on identifie avec le *dibromo 1.4 trans* (fusion mélangée).

Abandonné à lui-même pendant 4 semaines, le liquide laisse déposer de nouveaux cristaux. On les essore et redissout dans l'alcool. Par refroidissement, la solution alcoolique laisse précipiter des cristaux  $F = 112^{\circ}$ , puis le lendemain, on recueille une portion  $F = 43^{\circ}$  qui est un mélange de  $F = 112^{\circ}$  et  $F = 48^{\circ}$ .

Ici encore on a abouti aux trois dérivés dibromés déjà connus.

### § 3. — Action de $ClH$ sur l'éther dipropylique 1.3.

Le *bis* [*propane-oxy*] 1.4 *cyclohexane*, traité dans les mêmes conditions par  $ClH$  concentré en excès, a donné, avec un rendement de 50 o/o, le *dichloro fondant* à  $102^{\circ}$  et le *dichloro liquide* déjà trouvés lors de l'action de  $ClH$  sur le diol 1.3 et le diol 1.4. Les constantes sont les mêmes.

### Section II. — Action de $PBr^3$ sur les éthers-oxydes.

En utilisant le tribromure de phosphore et en opérant au sein du chloroforme, on supprimait la présence de l'eau et son action possible d'hydrolyse. On devait se demander si, dans ces conditions, il y aurait encore pseudo-migration. Dans le cas de l'affirmative, le mécanisme ne devrait plus être le même. Un seul essai a été fait. On a utilisé pour cela l'éther di-isobutylique 1.3.

Dans le chloroforme on introduit un mélange de 1 partie

d'éther-isobutylique 1.3 (1 mol.) + 4 parties de tribromure de phosphore (2 fois la quantité théorique).

On abandonne pendant deux jours à la température ordinaire, puis maintient pendant 1 heure sur bain-marie. Alors on verse sur la glace pour détruire  $\text{PBr}_3$  en excès. Après traitement ordinaire, on distille.

On isole finalement les trois dérivés bromés déjà connus,  $F = 112^\circ$ ,  $F = 48^\circ$  et  $E_{15} = 114^\circ\text{-}115^\circ$ .

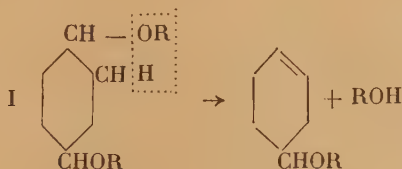
Tout se passe comme lorsqu'on est parti des diols. Le rendement toutefois est plus faible et ne dépasse pas 30 o/o.

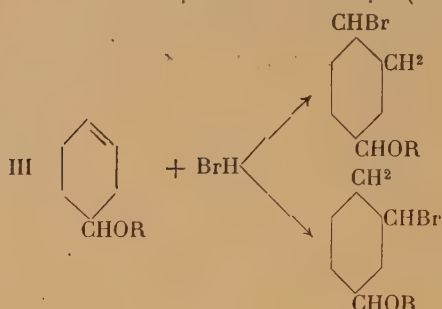
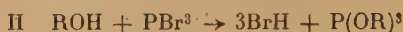
..

Essayons d'interpréter ces résultats.

Avec les *hydracides*, l'interprétation est la même que dans le cas des éthers-sels.

Si la réaction était *normale*, au sens que nous avons dit, le substituant halogène devrait être fixé à la place même où était le reste alcoylé. Le fait qu'on trouve trois dérivés bromés par exemple, (et le liquide est peut-être lui-même un mélange) prouve qu'il se fait autre chose. Il nous semble nécessaire d'envisager ici encore le mécanisme de la *pseudo-migration*. Cependant, avec le *tribromure de phosphore*, il semblerait qu'en l'absence d'eau, on ne puisse invoquer ce mécanisme. La difficulté n'est qu'apparente. Car  $\text{PBr}_3$  est un déshydratant énergique. Par ailleurs nos diols cyclohexaniques se déshydratent facilement. On imaginera donc la série des réactions suivantes :

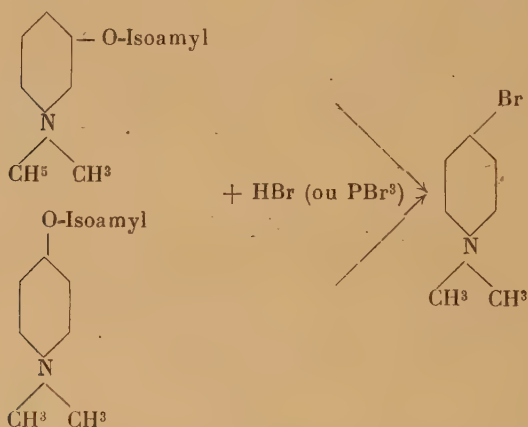




et ainsi de suite.

D'où la diversité des dérivés bromés produits.

Notons à l'appui de cette interprétation une remarque récente de J. v. Braun et Kurt Schwartz <sup>(1)</sup>. Etudiant l'action de  $\text{BrH}$  et de  $\text{PBr}_3$  sur les *isoamyloxy-diméthyl-hexahydroanilines* 1.3 et 1.4 ils ont obtenu un seul dérivé bromé 1.4 :



et ils invoquent les cas décrits par nous <sup>(2)</sup> pour montrer l'analogie du mécanisme de ces réactions.

<sup>(1)</sup> J. v. BRAUN et K. SCHWARTZ, *Ann. der. Chem.*, 1930, 481, 56.

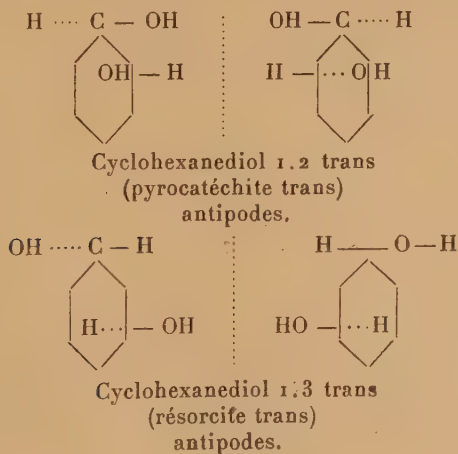
<sup>(2)</sup> L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *C. R.*, 1930, 190, 191.

## CHAPITRE V

### ISOMÈRES CIS ET TRANS CARACTÈRES PROPRES A LES DISTINGUER

Ayant séparé les isomères du cyclohexanediol 1.4, qui ne pouvaient différer l'un de l'autre que par l'orientation relative des deux OH, Baeyer appela *trans* celui qui avait le point de fusion le plus élevé, auquel du reste correspondait un acétate doué de la même propriété. Il ne donnait aucune raison de son choix. Il se laissait simplement guider par l'analogie avec d'autres isomères cis et trans, où la structure pouvait être démontrée plus directement.

Pour les deux autres cyclohexanediols 1.2 et 1.3, on conçoit très bien qu'une démonstration directe est possible. Chacun d'eux possède deux carbones asymétriques. Si donc les deux oxhydryles sont en *cis*, le corps est *inactif* par nature. S'ils sont en *trans* le corps est *actif*. Le racémique de synthèse est essentiellement dédoublable en ses deux antipodes optiques :



En fait, ainsi que nous l'avons dit, Derx a réussi à résoudre en ses antipodes un des deux isomères du cyclohexanediol 1.2. C'est celui-là qui est, sans ambiguïté, l'isomère *trans*. Ch. van Loon avait déjà réalisé une expérience qui corrobore le résultat de Derx : il avait montré que l'autre isomère donne facilement une combinaison acétonique, phénomène qui ne suffirait peut-être pas à démontrer la structure *cis*, mais qui lui convient parfaitement bien.

Pour le cyclohexanediol 1.3, des expériences en cours nous font espérer que la démonstration pourra être donnée prochainement, mais jusqu'à présent nous n'avons pas encore de résultats positifs.

Le cyclohexanediol 1.4 échappe à ce mode de contrôle. Il possède un plan de symétrie, ainsi que tous ses dérivés, et aussi, en général, tous les disubstitués 1.4 du cyclohexane. Même l'isomère *trans* est indédoublable.

En dehors du dédoublement, impossible en 1.4, non encore réalisé en 1.3, quel critérium peut-on trouver de la structure *cis* et *trans* ?

Ni la loi d'Auwers-Skita <sup>(1)</sup> qui utilise les valeurs de  $d$ ,  $n$  et  $R$  ; ni le complément de Kenyon <sup>(2)</sup>, sur la viscosité, ne paraissent posséder un caractère de généralité suffisante pour pouvoir être employés sans hésitation.

Les points de fusion ont longtemps paru devoir suffire comme critérium, le *plus élevé* convenant à l'isomère *trans*, le *moins élevé* à l'isomère *cis*. Mais il arrive que, dans certains cas, il y a inversion, un isomère à  $F$  élevé donnant des dérivés à point de fusion tantôt bas, tantôt haut, et réciproquement <sup>(3)</sup>.

Or, si nous rapprochons, dans un tableau d'ensemble

---

<sup>(1)</sup> V. p. 3.

<sup>(2)</sup> V. p. 3.

<sup>(3)</sup> On en trouverait de nombreux exemples dans des travaux récents de Vavon et ses élèves : VAVON et APCHÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 667, VAVON et FLURER, *Bull.*, 1929, 45, p. 757 et 764. VAVON et MITCHOVITCH, *Bull.*, 1929, 45, 967.

| DIOLS |                                                                                                                         |                                                           |                                                                         |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1,2   | F<br>F ( <i>min</i> ) (1)<br>Propriétés cristallines<br>S <sup>20</sup> <sub>acétone</sub><br>Chaleur de combustion (2) | 98°<br>Polymorphe<br>7,195<br>841,6 cal.                  | 104°<br>46 o/o<br>non polymorphe<br>6,595<br>842,6 cal.                 |
| 1,3   | F<br>Propriétés cristallines<br>S <sup>17,5</sup> <sub>acétone</sub>                                                    | 84°5<br>Polymorphe<br>8,335                               | 115°5<br>non polymorphe<br>7,935                                        |
| 1,4   | F<br>F ( <i>min</i> )<br>Propriétés cristallines<br>S <sup>16</sup> <sub>acétone</sub><br>Chaleur de combustion         | 102°<br>Polymorphe<br>5,61<br>7,248 cal. g.<br>840,7 cal. | 139°<br>46 o/o<br>non polymorphe<br>1,91<br>7,232 cal. g.<br>838,9 cal. |

## ÉTHERS-SELS

|     |                                                                                |                                                                                                          |                                     |                                            |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1,2 | <i>benzoates</i><br><i>cinnamates</i>                                          | F<br>S <sup>18</sup> <sub>alcool</sub><br>F<br>S <sup>19,5</sup> <sub>alcool</sub>                       | 63°5<br>8,82<br>liquide<br>miscible | 92°<br>90°-91°<br>0,82                     |
| 1,3 | <i>benzoates</i><br><i>p. nitrobenzoates</i>                                   | F<br>F ( <i>min</i> )<br>S <sup>16,5</sup> <sub>acétone</sub><br>F<br>S <sup>20</sup> <sub>acétone</sub> | 62°5<br>6,332<br>154°5<br>2,89      | 123°5<br>45 o/o<br>0,5160<br>176°5<br>1,09 |
| 1,4 | <i>acétates</i><br><i>propionates</i><br><i>cinnamates</i><br><i>benzoates</i> | F<br>F<br>F<br>F                                                                                         | 35°<br>40°<br>122°<br>129°          | 109°<br>76°<br>189°<br>151°                |

(1) Nous désignons par le symbole F (*min*) le point de fusion le plus bas des mélanges synthétiques d'isomères *cis* et *trans*. Il correspond au point de rebroussement que présentent toutes ces courbes. Le nombre inscrit dans la colonne indique la teneur en isomère correspondant.

(2) D'après Verkade et collaborateurs.

| PHÉNYLURÉTHANES   |                       |                        |                              |                                |
|-------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1,2<br>1,4        |                       | F<br>F                 | 187<br>188°                  | 215<br>262°                    |
| DÉRIVÉS HALOGÉNÉS |                       |                        |                              |                                |
| 1,4               | Dichlorés<br>Dibromés | F<br>F<br>Form. crist. | liquide<br>48°<br>Polymorphe | 102°<br>112°<br>non polymorphe |

les trois cyclohexanediols et leurs dérivés, nous constatons un parallélisme suggestif entre les composés du même type : diols, éthers-sels, dérivés halogénés.

Pour ne pas courir le risque de trop généraliser à notre tour, nous limiterons cet examen et ces conclusions à notre groupe.

En outre, nous nous en tiendrons aux composés solides, puisque dans le cas des liquides nous ne pouvons pas distinguer les isomères.

Ajoutons un autre élément de comparaison : la manière dont se comportent les trois cyclohexanediols vis-à-vis des agents chimiques, spécialement des acides organiques et de leurs dérivés. Le diol 1,2 ne s'isomérise pas et, par conséquent se met ainsi à part des deux autres, qui, eux, subissent l'isomérisation dans le sens du relèvement du point de fusion et jamais en sens inverse — au moins dans les cas où nous avons pu le contrôler, c'est-à-dire quand les produits sont solides, ou bien encore quand nous avons pu en obtenir une quantité suffisante pour les saponifier et revenir au diol solide.

La discrimination certaine du diol 1,3 *trans* permettra de conclure pour le diol 1,4 et ses dérivés.

Examinant l'ensemble de ces caractères, on voit que, dans le domaine des corps étudiés par nous :

1° Pour le *cyclohexanediol 1.2 et ses dérivés*, où la structure stéréochimique est certaine, on a toujours :

$$\begin{aligned} F(\text{cis}) &< F(\text{trans}) \\ S(\text{cis}) &> S(\text{trans}) \end{aligned}$$

en outre l'isomère cis est polymorphe.

2° Pour les *deux autres cyclohexanediols* c'est à l'isomère fondant le plus bas que correspondent les mêmes valeurs relatives de S et aussi le polymorphisme ; si bien qu'on peut écrire :

$$\begin{aligned} F_1 &< F_2 \\ S_1 &> S_2 \end{aligned}$$

3° Dans les courbes de points de fusion des mélanges synthétiques, il est curieux de voir que le minimum (point de rebroussement très caractéristique) correspond toujours à une même teneur relative, soit 45-46 o/o, de l'isomère le moins fusible qui est le *trans* dans le cas du diol 1.2.

En conséquence, nous pensons qu'on peut très vraisemblablement conclure à la *structure cis* ou à la *structure trans* des isomères 1.3 et 1.4 d'après cet ensemble de propriétés concordantes ; ce qui justifie l'intuition de Baeyer. Nous espérons pouvoir bientôt contrôler cette conclusion par le dédoublement du cyclohexanediol 1.3 trans.

---

## CONCLUSIONS

Dans un premier chapitre, nous avons étudié la composition des cyclohexanediols 1.2, 1.3 et 1.4 obtenus par hydrogénation catalytique des trois diphénoles. Puisque l'hydrogénation des dérivés disubstitués du benzène peut donner deux isomères hexahydrogénés, l'un *cis*, l'autre *trans*, on avait à établir si la méthode employée pour obtenir nos cyclohexanediols était sélective ou non.

En effet les premiers auteurs Sabatier et Mailhe ayant obtenu ces composés par l'hydrogénation (Ni,H) ont attribué à la température un rôle capital sur l'orientation stéréochimique et conclu qu'à basse température : 130°, on obtenait l'isomère *cis*, et à température élevée : 200°, on obtenait un mélange *cis* + *trans*. Or, bien que les échantillons que nous avons eus en main aient été préparés par une technique différente, c'est-à-dire au sein d'un solvant, nous pouvons cependant faire état des points de fusion publiés par ces auteurs.

Et d'après cela, leur cyclohexanediol 1.2 (pyrocatechite) fondant à 75°.76° ne peut pas être l'isomère *cis*, car celui-ci fond à 98°, ce ne peut-être qu'un mélange *cis* + *trans*, ainsi que le montre notre courbe des points de fusion mélangée.

Leur produit d'hydrogénation du diphenol 1.3 fond à 65°. C'est « sans doute », disent-ils, « le *cis* ». Or nous avons isolé le cyclohexanediol 1.3 *cis* : il fond à 83°5. La moindre quantité d'isomère *trans* abaisse notablement le point de fusion.

A partir du diphenol 1.4, ils notent qu'à 130° ils obtiennent l'isomère *cis*. Ils concluent ainsi sans doute d'après le point de fusion, comparé à celui de Baeyer.

Or nous démontrons que le point de fusion  $102^{\circ}$  convient non seulement à l'isomère cis, mais encore à un mélange riche en trans.

Cette interprétation des résultats antérieurs a été rendue possible par l'étude directe que nous avons faite des cyclohexanediols 1.2, 1.3 et 1.4 préparés par la méthode Sendereus-Aboulenc c'est-à-dire par le Ni.H comme par Sabatier et Mailhe, mais au sein d'un solvant. En outre, disposant d'échantillons préparés respectivement à  $130^{\circ}$ ,  $160^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$  et  $200^{\circ}$ , nous avons pu vérifier l'influence de la température.

Le diol 1.2 avait déjà été résolu en ses deux isomères cis et trans et même ce dernier avait été dédoublé en ses antipodes optiques, preuve décisive de sa structure trans. Nous avons ajouté à ces données la composition du mélange industriel.

Le diol 1.3 a été résolu par nous, pour la première fois en ses isomères cis et trans purs. La composition du mélange industriel a été déterminée indirectement au moyen du produit de benzoylation.

Notre étude du diol 1.4 a pu être poussée beaucoup plus loin. Ayant mis au point une méthode de séparation des isomères purs, nous avons déterminé aisément la composition des mélanges industriels obtenus à des températures variant de  $130^{\circ}$  à  $200^{\circ}$ , puis contrôler, ou même décrire pour la première fois, de nombreuses propriétés des isomères purs : points de fusion et d'ébullition, solubilité, formes cristallines, chaleurs de combustion, etc. En outre nous avons établi les courbes de points de fusion de mélanges synthétiques des couples d'isomères cis et trans, ce qui nous a permis d'abord de suivre la séparation par cristallisation fractionnée, ensuite de fixer la composition d'un mélange donné, enfin d'interpréter, d'après le point de fusion, la composition des produits obtenus par d'autres méthodes. A vrai dire le couple des isomères 1.3 échappe à ce contrôle car, par le mélange intime, le point de fusion s'abaisse tellement que la masse

devient pâteuse, ce qui empêche de construire la courbe.

La conclusion c'est que l'hydrogénation des diphénols, avec le nickel comme catalyseur, n'est pas sélective. Les deux isomères *cis* et *trans* sont produits en proportions sensiblement égales, dans l'intervalle 130°-200°. Seule la vitesse d'hydrogénation est influencée par la température.

Ce résultat est d'ailleurs en harmonie avec le fait que les chaleurs de combustion sont très voisines l'une de l'autre. L'énergie interne des deux isomères étant ainsi à peu de chose près, la même, il ne semble pas y avoir de raison *a priori* pour que l'une des formes soit obtenue de préférence à l'autre.

\*  
..

A partir des isomères purs, nous avons préparé un certain nombre d'éthers-sels. C'est l'objet du chapitre II. Il était intéressant de voir comment les isomères *cis* et *trans* se comporteraient vis-à-vis des agents chimiques. Si leur manière de réagir était différente on pourrait comparer les dérivés 1.3 et 1.4 aux dérivés 1.2, dont la constitution stéréochimique est connue, et conclure par analogie à la structure *cis* ou *trans*.

Or l'action des acides organiques, ou de leurs dérivés, s'est montrée très différente dans le cas des diols 1.2 d'une part et les diols 1.3 et 1.4 d'autre part.

Dans le premier cas en effet, les éthers-sels ont la même orientation stéréochimique que le diol de départ. Pour le second groupe au contraire, à partir de l'isomère *cis* on aboutit toujours à un mélange d'éthers-sels *cis* et *trans*, l'isomère *trans*, en revanche ne donne que l'éther-sel *trans*. Cette conclusion s'applique dans le cas du diol 1.4 à un grand nombre d'éthers-sels qui sont solides et prêtent à un contrôle précis. Dans le cas du diol 1.3, seul l'effet de la benzylation a pu être bien étudié, car les deux benzoates sont solides. Le point de fusion du mélange obtenu à partir du

diol 1.3 cis correspond à un mélange à environ 50 pour 100 des deux benzoates cis et trans.

Pour expliquer la non-isomérisation du diol 1.2 cis, nous pensons qu'on doit l'attribuer au rapprochement des deux oxhydryles, groupements sursaturants dont les valences résiduelles se saturant mutuellement, empêchent la rotation dans l'espace.

..

L'étude des éthers-oxydes (chapitre III) présente une difficulté spéciale. Tous ceux que nous avons obtenus sont liquides ; il est donc impossible d'y discerner les isomères cis et trans. Si du moins on pouvait les saponifier et revenir au diol, on verrait si le produit régénéré a le même point de fusion que le diol générateur.

Malheureusement ce moyen est inutilisable, car l'action des hydracides ne s'arrête pas à la mise en liberté du diol. Il s'y superpose l'action ultérieure de l'hydracide sur ce diol, avec toutes ses conséquences. Ne pouvant séparer ces éthers-oxydes isomères, il nous a donc été impossible de les distinguer au point de vue olfact et de voir s'il y a, sous ce rapport, une différence caractéristique entre les isomères cis et trans. Le seul appoint que nous puissions dès lors apporter à la question si délicate : odeur et constitution, se borne à donner quelques renseignements touchant l'influence que peuvent exercer, sur l'odeur, d'abord le noyau cyclohexanique, ensuite la position relative des substituants et enfin la nature des substituants eux-mêmes.

L'importance de ces renseignements est limitée par le fait que le noyau imprime à ces molécules une note fondamentale sans valeur d'utilisation.

..

L'éthérification des cyclohexanediols par les hydracides (chapitre IV) donne naissance à des complications inatten-

dues. D'une part, le diol 1.2 ne se laisse pas étherifier par les hydracides, la molécule est profondément attaquée et l'on n'aboutit qu'à des résines; d'autre part, si les diols 1.3 et 1.4 se laissent facilement étherifier, on s'aperçoit qu'ils conduisent aux mêmes dérivés dihalogénés ou hydroxy-halogénés.

Mais cela précisément nous permet de comprendre le mécanisme de l'action des hydracides sur la fonction alcool secondaire du noyau cyclohexanique et probablement aussi d'autres alcools secondaires non cycliques.

Ce mécanisme consisterait dans une déshydratation préalable sous l'influence de l'hydracide lequel se fixe alors sur la double liaison ainsi créée.

Et alors, dans le cas des cyclohexanediols 1.2 cis ou trans, la réaction n'aboutirait pas au second stade, parce que le  $\Delta_1$  cyclohexénol, forme énolique particulièrement fragile, ou le  $\Delta_2$  cyclohexénol, se détruirait par coupure et résinification.

Les diols 1.3 et 1.4, au contraire, donneraient normalement un dérivé à double liaison, où la fixation ultérieure de l'hydracide pourrait se faire dans les deux sens, ce qui expliquerait la formation des trois isomères identiques toujours rencontrés.

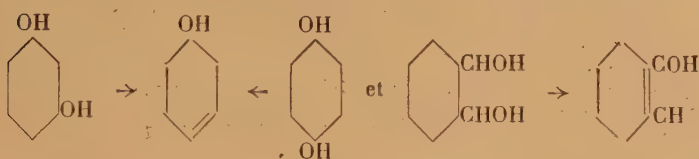
Contrairement aux hypothèses admises jusqu'ici, dans des cas analogues, ce ne serait pas par migration vraie qu'aurait lieu la fixation d'halogène sur un carbone différent de celui qui portait l'oxhydryle mais par le jeu d'une réaction intermédiaire, ce que nous appelons pseudo-migration. Et nous avons montré, en effet, que l'halogène, une fois fixé, ne se déplace plus sous l'action de l'hydracide générateur.

Il y a donc une différence remarquable entre le mode d'action des hydracides et celui des acides organiques sur les cyclohexanediols. Avec ces derniers en effet nous n'avons jamais observé de migration quelconque. Par saponification, nous sommes toujours revenu au diol de départ. En outre, nous avons montré que l'acide acétique ne se fixe pas, même à 100°, sur la double liaison cyclohexénique.

Le schéma de la réaction sera donc, dans le cas des acides organiques :



et dans le cas des hydracides :



Le seul moyen d'arriver aux dérivés dihalogénés 1.2 a été l'addition connue d'halogène sur la double liaison du cyclohexène. Nous l'avons reprise pour revenir du dérivé dibromé au diol, ce qui nous montre : 1<sup>o</sup> que la règle d'additivité cis se vérifie dans ce cas ; 2<sup>o</sup> que, par l'action de l'acétate d'argent sur le dérivé dihalogéné, il ne se fait pas d'isomérisation stéréochimique.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous avons cherché une règle pour l'attribution de la structure cis ou trans. Le seul critérium absolu sûr c'est le dédoublement, en ses antipodes optiques, de l'isomère trans.

Le cyclohexanediol 1.2 trans a été effectivement dédoublé (Derx).

Le cyclohexanediol 1.3 trans est certainement dédoublable, mais les essais en cours n'ont pas encore abouti.

Quand au cyclohexanediol 1.4 trans il est symétrique et par conséquent indédoublable.

Mais remarquant une certaine symétrie entre les propriétés de ces couples d'isomères et de leurs dérivés, nous avons pensé qu'il y avait là les éléments d'un rapprochement suggestif où l'on voit que dans chaque couple, il y a une relation constante entre le point de fusion, la solubilité, la forme

crystalline, la fusion des mélanges, etc., ce qui semble nous permettre, dans une certaine mesure, de distinguer les isomères cis des isomères trans et suppléer ainsi à l'absence d'une démonstration directe, comme c'est le cas pour le groupe des cyclohexanediols 1.4 et même pour le groupe des cyclohexanediols 1.3, en attendant le dédoublement en ses antipodes du diol 1.3 trans, que nous espérons prochain.

Chemin faisant, et pour répondre aux questions que nous nous étions posées, nous avons préparé un assez grand nombre de dérivés nouveaux des cyclohexanediols : éthers-sels, éthers-oxydes, dérivés halogénés et halogéno-acidylés qu'on a trouvé décrits aux chapitres qui les concernent.

---

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Couleur et constitution**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 Novembre 1930.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

S. CHARLÉTY.









